

Kurzbeschreibung zum FuE-Vorhaben

Reg.-Nr: VF090029
Kurztitel: Einfluss von Salzen auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Polymerlösungen und deren Verformbarkeit
Laufzeit: 01.07.2010 – 31.12.2012

Name und Anschrift des Zuwendungsempfängers

Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.
Breitscheidstr. 97, 07407 Rudolstadt

Kurzfassung (Zielstellung, technische und wirtschaftliche Ergebnisse)

Im Rahmen des Projektes wurde der Einfluss von Salzzusätzen auf die Eigenschaften von Polymerlösungen sowie die Restrukturierung der Polymere aus diesen Lösungen und die dadurch verursachten Eigenschaften herstellbarer polymerer Formkörper untersucht. Dabei wurden nichtionogene Polymere wie Cellulose und Polyvinylalkohol, sowie auch kationische bzw. anionische Polymere wie Seidenfibroin und ausgewählte Cellulosederivate in die Untersuchungen einbezogen. Unterschiede sind zudem in den polymeren Überstrukturen zu finden. Während die fibrillären Proteine eine ausgeprägte Sekundär- und Tertiärstruktur ausbilden, weisen Polymere wie Cellulose, Cellulosederivate oder Polyvinylalkohol in ihrer Stärke abgestufte Überstrukturen auf, welche auf Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten beruhen. Nichtzuletzt ist zudem der Wirkort des zusätzlich im Prozess eingebrachten Salzes entscheidend für die Wirkung bzw. die Höhe der Auswirkungen auf den Lösungszustand und damit auf die resultierenden mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Formkörper.

Unterschiedliche Methoden wurden zur Charakterisierung der Ausgangspolymere, der Lösungszustände, sowie der aus den Lösungen hergestellten Formkörper angewandt. Schon anhand der Untersuchungen zur Löslichkeit beziehungsweise Restrukturierung der einzelnen Polymere in den unterschiedlichen Salz-Lösungsmittelgemischen können Aussagen zur Fähigkeit einzelner Salze, die Eigenschaften der untersuchten Lösungsmittel zu beeinflussen und damit in die Wechselwirkungsmechanismen des Lösungsmittels mit dem Polymer direkt einzugreifen, getroffen werden. Beispielsweise haben sich für Seide lösende und für PVA und Seide fällende Salze als weitestgehend konform mit der Hofmeister-Theorie herausgestellt. Unterschiede zur Theorie sind beim Seidenfibroin mit dem komplexen Charakter der Überstrukturen anhand von IR und WAXS – Untersuchungen erklärbar.

Die Lösungszustände konnten mit Hilfe von rheologischen Messungen untersucht und so deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Salzzusätzen herausgearbeitet werden. Eine Sonderstellung nahmen dabei LiCl und NaCl ein. Für PVA senken beide Salze die Viskositäten in bestimmten Konzentrations- und Temperaturbereichen herab. In dipolar aprotischen Lösungsmitteln, in denen die Mischung von DMAc/LiCl für Seidenfibroin, Cellulose und PVA lösend ist, findet man ebenfalls für PVA eine destrukturierende Wirkung des LiCl in Abhängigkeit der Konzentration. Zudem wird aufgrund seiner offenbar günstigen sterischen Dimensionen durch LiCl das Wasserstoffbrückenbindungssystem von Cellulose sowie niedrig substituierten Cellulosederivaten im Lösungsmittel BMIMCl derart beeinflusst, dass in Abhängigkeit von der Salzmenge die Viskositäten erhöht, und damit die Polymerbeweglichkeit reduziert wird. Als Resultat dieses Lösungszustandes konnte damit eine Steigerung in den textilphysikalischen Eigenschaften der Formkörper erzielt werden, was insbesondere für eine Formkörperherstellung spezieller Cellulosederivate äußerst interessant ist.

Insgesamt wurde durch die Bearbeitung des Projektes ein signifikanter Wissenszuwachs für den Einfluss von Salzen auf dem Gebiet des Lösens und der Trocken-Nass- bzw. Nassverformung von Polymeren mit polaren funktionalen Gruppen erzielt. Dies ist eine Basis, bestehende Prozesse zu optimieren bzw. diese für bisher nicht etablierte Polymere, wie beispielsweise ionische Cellulosederivate zu nutzen.

Veröffentlichungen

Projektzwischenenergebnisse wurden bisher im Rahmen von öffentlichen Kolloquien des TITK sowie im Jahresbericht 2012 des TITK präsentiert. Ein Posterbeitrag zu wesentlichen Projektergebnissen wurde zur International Polysaccharide Conference (21.-24. Oktober 2013, Nizza, Frankreich) angemeldet. Außerdem wird die Publikation von Projektergebnissen im Rahmen eines Artikels in der Zeitschrift „Cellulose“ derzeit vorbereitet. Weitere Vortrags- und Posterpräsentationen im Rahmen kommender nationaler oder internationaler Tagungen und Messen bzw. Artikel in Fachzeitschriften sind beabsichtigt.

Patentanmeldungen: Zunächst sind aus den unmittelbaren Projektarbeiten keine Anmeldungen von Schutzrechten beim Antragsteller hervorgegangen.

5.8.13

Datum

Bigit Kos
Projektleiter
Thüringisches Institut für
Textil- und Kunststoff-
Forschung e.V.
Breitscheidstraße 97
07407 Rudolstadt
Rechtsverbindliche Unterschrift

Sachbericht

zum Verwendungsnachweis

zu FuE Vorhaben

Reg.-Nr.:	VF 090029
FuE-Einrichtung:	Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.
Titel:	Einfluss von Salzen auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Polymerlösungen und deren Verformbarkeit
Projektlaufzeit:	01. 07. 2010 – 31. 12. 2012

Rudolstadt, den 05.08.2013

Dr. Birgit Kosan, Tel. 03672 / 379220

Name und Telefonnummer des Projektleiters

Firmenstempel

Thüringisches Institut für
Textil- und Kunststoff-
Forschung e.V.
Breitscheidstraße 97
07407 Rudolstadt-Schwarza

Birgit Kosa

Unterschrift des Projektleiters

Dr. Bauer
Geschäftsführender Direktor

Bauer

rechtsverbindliche Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

1	Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens	5
2	Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse	5
2.1	Experimentelle Methoden	5
2.1.1	Cellulose bzw. Cellulosederivate sowie deren analytische Charakterisierung	5
2.1.2	Vorbereitung und Charakterisierung des Seidenfibroins	7
2.1.3	Lösungsmittel und -charakterisierung	7
2.1.4	Herstellung und analytische Charakterisierung von Cellulose- und Cellulosederivatlösungen	8
2.1.5	Lösungsherstellung und –charakterisierung von Seidenfibroinlösungen	9
2.1.6	Lösungsherstellung und –charakterisierung von Polyvinylalkohollösungen	9
2.1.7	Verformung hergestellter Polymerlösungen	10
2.1.7.1	Trocken-Nass-Spinnversuche zur Herstellung von Stapelfasern aus Cellulose- und Cellulosederivatlösungen	10
2.1.7.2	Spinnversuche mit Seidenfibroinlösungen	10
2.1.7.3	Verformung von Polymerlösungen zu Folien	10
2.1.8	Faserprüfung	11
2.1.9	IR-Messungen	11
2.1.10	Röntgenweitwinkelmessungen (WAXS) der Biopolymere	11
2.2	Untersuchungen zur Löslichkeit von PVA, Cellulose, Seidenfibroin und ionogenen Cellulosederivaten in ausgewählten Lösungsmitteln unter Salzzusatz	12
2.2.1	Löslichkeit von Salzen in polaren und ionischen Lösungsmitteln	12
2.2.2	Löslichkeit der ausgewählten Polymere in salzhaltigen Mischungen	13
2.3	Untersuchungen zum Lösungszustand	15
2.3.1	Einfluss von Salzen, Polymeren und Fällmedien auf die Polarität und Wasserstoffbrückenbindungskapazität von typischen Lösungsmitteln	15
2.3.2	Einfluss von Salzen auf den Lösezustand von PVA	17
2.3.3	Einfluss von Salzen auf den Lösezustand von Seidenfibroin	20
2.3.4	Einfluss von Salzen auf den Lösezustand von Cellulose	26
2.3.4.1	Untersuchung von Celluloselösungen unter Verwendung des Lösemittels EMIMAc	26
2.3.4.2	Untersuchung von Celluloselösungen unter Verwendung des Lösemittels BMIMCl	30
2.3.5	Einfluss von Salzen auf den Lösezustand von ionischen Cellulosederivaten	35
2.3.5.1	Untersuchungen zum Einfluss der Substituentenverteilung	35
2.3.5.2	Salzeinfluss auf geringfügig kationisch bzw. anionisch modifizierte Proben von S-510	37
2.4	Untersuchungen zur Ausbildung von Formkörpern der Polymere	41
2.4.1	Verformung von PVA-Lösungen	41
2.4.2	Verformung von Seidenfibroinlösungen	44
2.4.3	Trocken-Nass-Verformung von Cellulose und Cellulosederivat-Lösungen	52
2.4.3.1	Spinnversuche von Celluloselösungen in EMIMAc	52
2.4.3.2	Spinnversuche von Celluloselösungen in BMIMCl	53
2.4.3.3	Verformung von kationisch und anionisch modifizierten Cellulosederivatlösungen im Vergleich zum Ausgangszellstoff	54
2.4.3.4	WAXS-Untersuchungen hergestellter Cellulose- und Cellulosederivatfasern	56
2.5	Vergleichende Betrachtung der Auswirkung von Salzen auf den Lösungszustand und die Ausbildung der Formkörper	58
3	Bewertung der erzielten Ergebnisse in Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen des Antrages, Bezugnahme auf die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit, Bezugnahme auf die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	59

4	Darstellung der Innovationspotenziale und Applikationsmöglichkeiten	60
4.1	Wissenschaftliche und wirtschaftliche Bedeutung, Anwendungspotential, Anwendungsbereiche in der mittelständigen Wirtschaft	60
4.2	Darlegung der Ergebnisverwertung (eigene Nutzung, Technologietransfer, Know-how-Verkäufe u.a.)	60
4.3	Darlegung der Applikationsmöglichkeiten für die mittelständische Industrie	60
4.4	Perspektive und Chancen für sich anschließende Entwicklungsaufgaben	61
5	Angaben zu erworbenen bzw. angemeldeten Schutzrechten für Vorhabensergebnisse	61
6	Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen	61
	Danksagung	62
	Literatur	62

1 Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens

Für die Verformung von Polymeren stehen zahlreiche Spinnprozesse zur Verfügung. Neben äußerst effizienten Verformungstechniken von Polymeren in Masse, z.B. durch Schmelzspinnverfahren, ist es aufgrund ihrer Eigenschaften notwendig und/oder vorteilhaft, bestimmte Polymere aus Polymerlösungen zu verformen. Bei diesen Prozessen kommt der Auswahl des Löse- und Verformungsmediums eine entscheidende Bedeutung für die erzielbare Effizienz des Verformungsprozesses, beispielsweise bezüglich der realisierbaren Polymerkonzentrationen, geeigneter Verformungsbedingungen und erreichbarer Eigenschaften der Polymerformkörper zu. Hochkonzentrierte Polymerlösungen für Verformungsprozesse zeichnen sich im Allgemeinen durch ein mit dem Lösungsmedium wechselwirkendes Verhakungsnetzwerk der Polymere aus. Diese Wechselwirkungen bei der Polymerauflösung und im erreichbaren Lösungszustand werden insbesondere durch die Polymerstruktur und das verwendete Lösungsmittel, aber auch durch die Anwesenheit von Begleitsubstanzen, wie oberflächenaktiven Stoffen, Tensiden oder Salzen beeinflusst.^{1,2}

Das Ziel des Projektes war es daher, allgemeingültige Zusammenhänge des Einflusses definierter Salzzusätze auf die Wechselwirkungen zwischen Polymeren und Lösungsmitteln und die daraus resultierenden Eigenschaften von Polymerlösungen, insbesondere im Hinblick auf deren Verformbarkeit herauszuarbeiten.

2 Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse

2.1 Experimentelle Methoden

2.1.1 Cellulose bzw. Cellulosederivate sowie deren analytische Charakterisierung

Für die Untersuchungen zur Auflösung und Verformung von Cellulose und Cellulosederivaten wurden unterschiedliche Celluloseproben eingesetzt. Im Hinblick auf einen angestrebten technischen Einsatz von Celluloseverformungsprozessen wurde ein Standard-Lyocell-Zellstoff (Eukalyptus-Sulfitzellstoff, S-510) ausgewählt. Insbesondere zur Untersuchung grundlegender Einflüsse von verschiedenen Salzzusätzen auf resultierende Lösungseigenschaften wurde mikrokristalline Cellulose (Avicel PH-101) eingesetzt, da diese Cellulose aufgrund ihrer niedrigen Molekulargewichte vergleichsweise niedrige Lösungviskositäten erwarten ließ. Weitere Celluloseproben (Südkiefer-Sulfitzellstoffe C-454 und E-1116) kamen zur Herstellung spezieller Cellulosederivate zum Einsatz.

Die analytische Charakterisierung der Zellstoffe umfasste die Bestimmung folgender Parameter:

Trockengehalt – TG [%]: Bestimmung durch Trocknung des Zellstoffes bei 105°C bis zur Massekonstanz

Cuoxam-DP – DP_{Cuoxam}: Berechnung aus der Grenzviskosität in Cuoxam $[\eta]_{\text{Cuoxam}}$ nach kapillarviskosimetrischer Bestimmung in Cuoxam bei 23,0 ± 0,1 °C

α-Cellulosegehalt - α-Cell. [%]: Bestimmung des bei 20°C gegenüber 17,5%iger Natronlauge beständigen Celluloseanteils

Carboxylgruppengehalt – COOH [μmol/g]: Bestimmung durch Austausch der Wasserstoff-Ionen der metallfreien Cellulose mit Zink-Ionen und komplexometrische Rücktitration der unverbrauchten Zink-Ionen

Carbonylgruppengehalt – CO [μmol/g]: Bestimmung durch Umsetzung mit 2, 3, 5-Triphenyltetrazoliumlösung und Messung der Extinktion des gelösten Farbstoffes bei 530 nm

Eine Zusammenstellung der ermittelten Parameter für verwendete Celluloseproben enthält die nachfolgende Tabelle 1:

Tabelle 1: Analytische Zellstoffparameter

Zellstoff	S-510	Avicel PH-101	C-433	E-1116
DP _{Cuoxam}	510	171	433	1116
α -Cell. [%]	93,8		90,8	93,7
COOH [μ mol/g]	22,5	< 1	27,0	18,9
CO [μ mol/g]	22,2	105	27,8	19,5

Bestimmung von Cellulose-Molmassenverteilungen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die GPC-Untersuchungen erfolgten nach Auflösung der Celluloseproben in LiCl / Dimethylacetamid (DMAc) mit DMAc / 0,8% LiCl als Laufmittel, einem Säulen-Set aus PLGel mixed A 3X + Vorsäule und Auswertung mittels Dreifachdetektor mit Brechungsindex-, Viskositäts- und Lichtstreuendetektor, wobei der Lichtstreuendetektor sowohl einen Rechtwinkel-, als auch einen Kleinwinkeldetektor beinhaltet.

Die aus den GPC-Untersuchungen ermittelten Daten der verwendeten Zellstoffe Avicel PH 101, S-517, C-433 und E-1116 sind in Tabelle 2 sowie als Molmassenverteilungen in Abb. 1 dargestellt.

Tabelle 2: Analytische Zellstoffparameter

Zellstoff	Mw	DP _{Mw}	Mn	DP _{Mn}	M _w /M _n
Avicel PH 101	41.030	253	19.400	120	2,1
S-510	169.247	1045	54.199	335	3,1
C-433	147.572	911	52.926	327	2,8
E-1116	601.975	3716	80.443	497	7,5

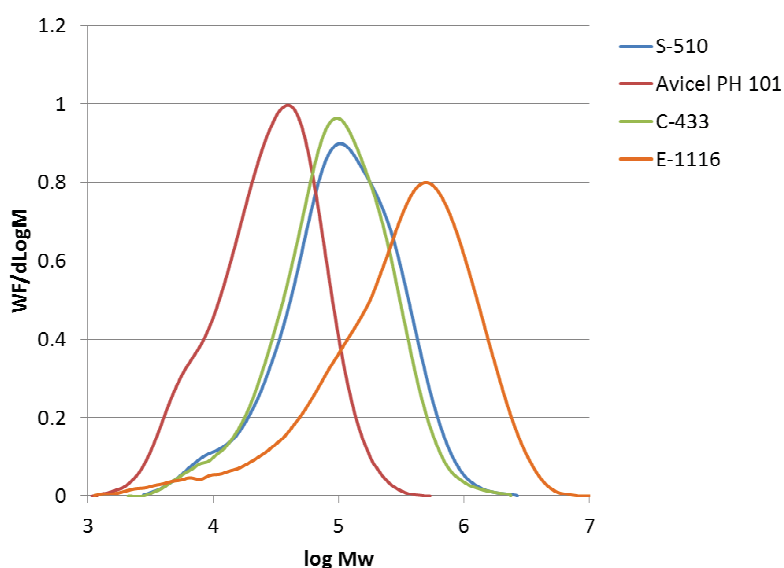


Abbildung 1: Aus GPC-Untersuchungen ermittelte Molmassenverteilungen der verwendeten Zellstoffe

Darstellung der Cellulosederivate

Kationische Cellulose (Molverhältnis EPTA : Cellulose = 2:1):

10g Zellstoff (0,0617 mol, atro) wurden in 200 ml 17,5%iger NaOH unter Eiskühlung vermischt und 1 h bei Raumtemperatur aktiviert. Anschließend wurde die Lauge abgepresst und 18,7 g (0,123 mol) Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid (EPTA) als 70%ige Lösung in Wasser zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde für 3h bei 65°C zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Produkt wurde mit HCl neutralisiert, mit destilliertem Wasser chloridfrei gewaschen und luftgetrocknet.

Anionische Cellulose (Molverhältnis Cellulose : Na-Monochloracetat = 1:0,2):

10g Zellstoff (0,0617 mol, atro) wurden in 250 ml iso-Propanol suspendiert und unter Rühren 26,6 ml 15%ige NaOH zugetropft. Diese Mischung wurde nach einer 1-stündigen Aktivierungszeit mit 1,48 g Natrium-Monochloracetat unter Erwärmung auf 55°C für 5h zur Reaktion gebracht.

Für die Aufarbeitung wurde das Produkt abfiltriert, in 80%igem Ethanol mit Essigsäure neutralisiert, mit 80%igem Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 60°C getrocknet.

Durch eine Variation der molaren Verhältnisse konnten für die Derivate unterschiedliche Ladungsgrade eingestellt werden.

Die Bestimmung der kationischen bzw. anionischen Gruppen der Cellulosederivate erfolgte durch Bestimmung der Extinktion bei 465 nm nach Umsetzung mit Methylorange bzw. bei 663 nm nach Umsetzung mit Methylenblau.³

2.1.2 Vorbereitung und Charakterisierung des Seidenfibroins

Für die Untersuchungen wurde ein aufgereinigtes Seidenfibroin (Naturseide) des Maulbeerseidenspinners *Bombix Mori* verwendet.

Die analytische Charakterisierung des Seidenfibroins umfasste die Bestimmung folgender Parameter:

Trockengehalt – TG [%]: Bestimmung durch Trocknung Seide bei 105°C bis zur Massekonstanz.

Grenzviskosität $[\eta]_{\text{LiBr}}$: Die Ermittlung der Grenzviskosität erfolgte mittels kapillarviskosimetrischer Bestimmung von Lösungen von Seidenfibroin in 50%igem wässrigen LiBr bei $23,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Die Grenzviskosität $[\eta]_{\text{LiBr}}$ der unbehandelten Ausgangspolymerfaser wurde zu 22,6 ml/g bestimmt.

2.1.3 Lösungsmittel und -charakterisierung

Zur Polymerauflösung kamen verschiedene Lösungsmittel zum Einsatz. Aus der Reihe der ionischen Flüssigkeiten wurden 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIMAc) sowie 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BMIMCl) verwendet. Weiterhin erfolgten Untersuchungen mit dipolar-aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid (DMSO) und Dimethylacetamid (DMAc) sowie Wasser (H₂O) als protischem Lösungsmittel.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden in Reinheiten mindestens >95% bezogen und für die Löse- und Verformungsuntersuchungen ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Wasser wurde nach Entionisierung eingesetzt.

Eine wichtige Charakterisierungsmethode für ionische Flüssigkeiten stellt der Brechungsindex dar, welcher aufgrund der deutlichen Unterschiede zu destilliertem Wasser auch als günstige Methode zur Gehaltsbestimmung ionischer Flüssigkeiten in wasserhaltigen Lösungen eingesetzt werden kann. Deshalb wurde von den verwendeten ionischen Flüssigkeiten der

Brechungsindex bei 50 °C (n_{50}) der reinen Komponenten bestimmt, sowie nach definiertem Wasserzusatz die Abhängigkeit des Brechungsindex n_{50} von der Konzentration der ionischen Flüssigkeit. Des weiteren wurde zur Bestimmung der Wassergehalte von ionischen Flüssigkeiten die potentiometrische Karl-Fischer-Bestimmung angewendet.

Die Dichten der ionischen Flüssigkeiten sowie die Temperaturabhängigkeiten der Dichten wurden mittels Pyknometer ermittelt.

Die pH-Werte der ionischen Flüssigkeiten (IF) wurden an 10%igen wässrigen Lösungen bestimmt.

Die ermittelten analytischen Daten sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Analytische Daten der ionischen Flüssigkeiten

IF	n_{50} ¹⁾	$c_{IF} = f(n_{50})$ ²⁾	pH ³⁾	Dichte ⁴⁾
BMIMCl	1,5156	$c_{BMIMCl} = (n_{50} - 1,3272) / 0,00188$	8,1	$\rho_{BMIMCl} = 1,09456 - 0,000523 \cdot \vartheta$
EMIMAc	1,4947	$c_{EMIMAc} = (n_{50} - 1,3272) / 0,00166$	7,0	$\rho_{EMIMAc} = 1,11520 - 0,000564 \cdot \vartheta$

¹⁾ Brechungsindex n_{50} der reinen ionischen Flüssigkeit (Lieferform)

²⁾ Formel zur Konzentrationsbestimmung ionischer Flüssigkeiten in wässrigen Lösungen aus dem Brechungsindex (ermittelt aus Konzentrationsreihe)

³⁾ pH-Wert einer 10%igen wässrigen Lösung der ionischen Flüssigkeit

⁴⁾ Temperaturfunktion der Dichte

2.1.4 Herstellung und analytische Charakterisierung von Cellulose- und Cellulosederivatlösungen

In Abhängigkeit von der erwarteten Lösungviskosität der Polymerlösungen wurden zwei unterschiedliche Techniken bzw. Löseaggregate zur Herstellung der Polymerlösungen verwendet.

Cellulose- bzw. Cellulosederivatlösungen in ionischen Flüssigkeiten mit Polymerkonzentrationen bis maximal 5% wurden unter Nutzung von Dreihalskolben mit vakuumdichtem KPG-Rühraufsatz hergestellt.

Die Herstellung von Cellulose- und Cellulosederivatlösungen mit höheren Konzentrationen erfolgte in einem Labor-Vertikalknetzer, welcher es gestattet, ca. 200 bis 300 g Celluloselösung herzustellen. Der Knetzer besteht aus einem über Thermostat heiz- und kühlbarem Doppelmantelgefäß mit Massetemperatursensor im Boden und einer vertikalen Knetерwelle mit Abstreifer, deren Drehzahl und Drehmoment über Sensoren erfasst werden. Über eine Vakuumstation kann im gesamten System stufenlos ein Druck zwischen 10 und 1000 mbar eingestellt werden. Eine separate Zuleitung gestattet das Spülen mit Schutzgas. Während des Betriebes erfolgt die Aufzeichnung von Drehmoment, Drehzahl und Massetemperatur über der Zeit.

Für die Auflösung von Cellulose in ionischen Flüssigkeiten wurde die in Wasser bis zur Einzelfaser aufgeschlagene, abgepresste Cellulose bzw. das Cellulosederivatpulver in das wasserhaltige Lösemittel eingemischt, mit Natronlauge zur pH-Wert-Einstellung und gegebenenfalls Stabilisatoren versetzt und die so vorbereitete Maische in den Knetzer eingetragen, unter Vakuum, Scherung und Temperatur das Wasser abdestilliert und bis zum Vorliegen einer mikroskopisch homogenen Cellulose- bzw. Cellulosederivatlösung weiterbehandelt.

Zur Herstellung von Cellulose- und Cellulosederivatlösungen in DMAc / LiCl erfolgte wurde das Polymer in DMAc suspendiert und 2 h bei 130 °C gerührt. Danach wurde auf 100 °C abgekühlt und getrocknetes (2 h, 105 °C, Vak.) LiCl zugegeben. Nach langsamer Abkühlung unter Rühren (evtl. über Nacht) entsteht eine klare, z.T. leicht gelbliche, viskose Lösung.

Die analytische Charakterisierung der Polymerlösungen erfolgte durch:

- Bestimmung des Brechungsindex bei 50 °C (n_{50}),
- Bestimmung des Polymergehaltes durch Ausfällen, Waschen, Trocknen und Auswägen,
- Bestimmung des Cuoxam-DP der Cellulose nach Lösungsherstellung (DP_L) durch Ausfällen, Waschen, Trocknen der Cellulose und kapillarviskosimetrische Bestimmung in Cuoxam, sowie Vergleichsmessungen bei einzelnen Cellulosederivaten,
- Beurteilung der Lösungsqualität durch mikroskopische Untersuchung sowie Partikelmessung mittels Laserbeugung ⁴,
- rheologische Charakterisierung durch Bestimmung der Nullscherviskosität bei 85 °C und deren Temperaturfunktion im Rotationsversuch (creep), Oszillationsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen zur Charakterisierung von komplexer Viskosität, sowie Speicher- und Verlustmodul als Funktion der Winkelgeschwindigkeit, Ermittlung der rheologisch ermittelten Uneinheitlichkeit sowie des Relaxationszeitspektrums ^{5,6} bzw. durch Bestimmung von Fließ- bzw. Viskositätskurven bei unterschiedlichen Temperaturen zur Charakterisierung von niedrigviskosen Polymerlösungen.

Die Spinnfähigkeit ausgewählter Lösungen sowie damit erzielbare Fasereigenschaften wurde durch Untersuchungen zur Trocken-Nassverformung zu Stapelfasern untersucht.

2.1.5 Lösungsherstellung und –charakterisierung von Seidenfibroinlösungen

Die Herstellung der Seidenfibroinlösungen in ionischen Flüssigkeiten und DMAc+Salz erfolgte analog der Herstellung der Celluloselösungen, allerdings unter Nutzung eines Laborkneteraufsatzes mit Nockenrotoren zur Herstellung von etwa 70 g Polymerlösung. Bis zu einem Gehalt von 15% Seidenfibroin konnte die entsprechende Laborrührereinheit verwendet werden.

Für die Herstellung von wässrigen Seidenfibroinlösungen mit über 10% Polymergehalt wurde eine Lösung von Fibroin in einer wässrigen 9,3 mol/l LiBr Lösung hergestellt und diese Lösung gegen eine 10%ige Polyethylenoxidlösung (PEO, 20 kD) bei 5 °C dialysiert (MWCO: 6-8000). Die erhaltene Lösung bekommt nach 4 Tagen bei einer Polymerkonzentration von 13% einen viskosen Charakter der für eine Verformung z.B. mittels Rakeltechniken geeignet ist. Für höherkonzentrierte Lösungen wurde der Dialyseschritt mit entsprechend höherkonzentrierten PEO-Lösungen weitergeführt.

Die analytische Charakterisierung der Seidenfibroinlösungen erfolgte durch:

- Rheologische Charakterisierung durch Messung von Fließkurven bei unterschiedlichen Temperaturen und bei ausgewählten Proben Oszillationsmessungen zur Charakterisierung von komplexer Viskosität, Speicher- und Verlustmodul als Funktion der Winkelgeschwindigkeit,
- Bestimmung des Polymergehaltes durch Ausfällen, Waschen, Trocknen und Auswägen,
- Beurteilung der Lösungsqualität durch mikroskopische Untersuchung.

2.1.6 Lösungsherstellung und –charakterisierung von Polyvinylalkohollösungen

Soweit möglich, erfolgte die Herstellung der Polyvinylalkohol-(PVA)-Lösungen analog der von Cellulose, Cellulosederivate und Seide. Für ein Lösen in Wasser wurde PVA in Wasser suspendiert und bei Temperaturen von 80-90 °C unter Rühren gelöst. Für die Herstellung der Lösungen mit Salzzusatz wurden die Salze entsprechend ihrer Konzentration im Nachhinein zugegeben. Bei restrukturierenden Salzen erfolgte die Herstellung klarer Lösungen durch das Abmischen einer 20%igen PVA-Lösung mit einer entsprechend konzentrierten wässrigen Salzlösung auf eine 13%ige Polymerkonzentration.

2.1.7 Verformung hergestellter Polymerlösungen

2.1.7.1 Trocken-Nass-Spinnversuche zur Herstellung von Stapelfasern aus Cellulose- und Cellulosederivatlösungen

Cellulose- und ausgewählte Cellulosederivatlösungen wurden mittels einer Kolbenspinnapparatur zur Trocken-Nass-Verformung von Polymerlösungen zu Stapelfasern verformt. Diese besteht aus einem temperierbaren Zylinder mit 500 ml Fassungsvermögen, einem Spinnkopf, einem klimatisierten Luftspalt, einem Spinnkasten, einer Umlenk- und einer Abzugsgalette. Über einen Präzisionsvortrieb des Kolbens wird die Spinnmasse definiert dem Spinnkopf zugeführt. Der Spinnkopf dient zur Aufnahme der Filterpackung, eines beheizbaren Wärmetauschers und einer Spinndüse. Am Spinnkopfeingang befindet sich ein Massedruck- sowie ein Masse-temperatursensor, sowie unmittelbar vor der Düse ein Masse-temperatursensor. Der Luftspalt zwischen Spinndüse und Fällbad ist durch vertikale Bewegung des Spinnkastens stufenlos zwischen 10 und 100 mm einstellbar. Eine separate Luftzufuhr, genau dosierbar in Menge, Temperatur und Feuchte, gestattet ein definiertes Anblasen der Fadenschar im Luftspalt. Das Fällbad passiert den Spinnkasten über eine Pumpe im Kreislauf und kann in Höhe, Temperatur und Durchflussmenge variiert werden. Fällbad und Fadenschar trennen sich beim Verlassen des Spinnkastens über eine Bodenöffnung. Die Fadenschar wird durch eine Umlenkgalette erfasst und unter Changierung der Abzugsgalette zugeführt. Zwischen Spinnkasten und Umlenkgalette sowie zwischen Umlenk- und Abzugsgalette kann einerseits die Fadenspannung gemessen und andererseits der Schrumpf variiert werden. In Abhängigkeit von Faserfeinheit und Spinnengeschwindigkeit wird in Zeitabständen zwischen 20 und 30 min der Fadenstrang von der Abzugsgalette abgeschnitten und der Fasernachbehandlung zugeführt. Diese erfolgt diskontinuierlich durch Schneiden in Stapel, Waschen, gegebenenfalls Präparieren, und Trocknen. Das Trocknen erfolgt im Heißluftumwältztrockenschrank.

2.1.7.2 Spinnversuche mit Seidenfibroinlösungen

Zum Verformen der Seidenfibroinspinnmassen diente eine Kleinstmengenkolbenspinnapparatur, da die Arbeiten mit Methanol aus Sicherheitsgründen nur im kleinen Maßstab durchgeführt werden konnten.

Diese enthielt einen temperierbaren Zylinder mit 6 ml Fassungsvermögen, einen Spindeltrieb mit Schrittmotor, $M_{\max} = 120 \text{ Nm}$, ein Planetengetriebe, $i = 616.35 : 1$ mit Präzisionswelle. Die Anlage wurde bei allen Versuchen mit einem konstanten Vorschub von $7.85 \text{ mm}^3/\text{min}$ mit einer konischen 1-Loch-Spinndüse von $100 \mu\text{m}$ gefahren. Die Spinndüse wurde an einer Umlenkung 1 cm über dem Fällbad platziert (siehe Abbildung). Nach einer 1 m langen Fällbadstrecke wurde der Faden über 2 Abwickler, die in ihrer Geschwindigkeit unabhängig sind, gestreckt und auf der 2. Abwicklung mit Hilfe einer Changierung aufgewickelt. Im Anschluss kann die Faser durch ein weiteres Auswaschen nachbehandelt werden.

2.1.7.3 Verformung von Polymerlösungen zu Folien

Für die Herstellung von Folien wurden zwei unterschiedliche Verfahren angewandt. Für PVA-Folien wurden im Falle der Untersuchung mit dem Ziel die Nachbehandlungs-/Fällbedingungen unabhängig zu gestalten, die wässrigen Lösungen bei Raumklimabedingungen zunächst vorgetrocknet und im Anschluss für 2h bei 50°C das restliche Wasser weitestgehend entfernt. Höhere Temperaturen können nicht angewandt werden da sonst das Polymer eine kovalente Vernetzung eingeht.

Für die Untersuchung der verschiedenen Fällbedingungen wurden Seidenfibroin und PVA Folien mit einer Laborrakel auf eine Dicke von 50 µm gerakelt und mit dem entsprechenden Fällmedium behandelt.

2.1.8 Faserprüfung

Die Fasercharakterisierung umfasst die folgenden Parameter:

- Faserfeinheit T_{10} [dtex] nach DIN EN ISO 1973,
- Feinheitsbezogene Reißfestigkeit im konditionierten und nassen Zustand [cN/tex] und Reißdehnung im konditionierten und nassen Zustand [%] nach DIN EN ISO 5079 bei einer Einspannlänge von 10 mm bei Cellulosefasern,
- Feinheitsbezogene Reißfestigkeit [cN/tex] und Höchstzugkraftdehnung im konditionierten Zustand [%] nach DIN EN ISO 5079 bei einer Einspannlänge von 10 mm bei Seidenfasern,
- Feinheitsbezogene Schlingenreißkraft [cN/tex] nach DIN 53843 Teil 2,
- Wasserrückhaltevermögen WRV [%] nach DIN 53814,
- Faser-DP der Cellulosefasern durch kapillarviskosimetrische Bestimmung in Cuoxam.

2.1.9 IR-Messungen

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen von PVA, Seide und Lösungen von Seide Lösungsmitteln mit Salzzusätzen wurden an einem IR-Spektrometer FTS2000 von Varian durchgeführt. Messungen von Fasern und Filmen erfolgten mittels einer Golden Gate Single Reflection Diamond ATR-Einheit. Die Lösungen wurden als Durchstrahl-Spektren einer CaF_2 -IR-Messzelle aufgenommen.

2.1.10 Röntgenweitwinkelmessungen (WAXS) der Biopolymere

Die Röntgenaufnahmen wurden mittels eines BRUKER D8 *Advance* Gerätes bestehend aus den Hauptkomponenten Röntgenröhre mit Cu-Anode, geschlossener Eulerwiege mit ϕ - und ω -Meßkreis sowie PSD-Zeilendetektor Typ LynxEye bei einer Röhrenspannung von 40 kV und einem Anodenstrom von 40 mA durchgeführt. Der $K\beta$ -Linienanteil der Röntgenstrahlung wurde mittels eines Ni-Filters eliminiert und somit eine Strahlung der mittleren Wellenlänge von $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ (Dublett) für die Messungen benutzt. Alle gerätespezifischen Einstellungen sind auf maximale Auflösung und optimales Signal-zu-Rauschverhältnis gewählt.

Aus der jeweiligen isotropen Probe wurden mittels Äquatorialschweifens im Bereich $8^\circ \leq 2\theta \leq 105^\circ$ der Datensatz für die Bestimmung der Röntgenkristallinität und der Kristallitgrößenäquivalente (Breite und Höhe) gewonnen, während die anisotrope Probe zur Messung der Kristallitlänge ($32^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$, $\phi = 90^\circ$) und der Kristallitorientierung ($32^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$, $45^\circ \leq \phi \leq 135^\circ$) benutzt wurde.

Die Rohmessdaten wurden mittels des Auswerteprogramms DIFFRAC.SUITE (BRUKER AXS GmbH Karlsruhe) geglättet, der Hintergrund subtrahiert und mit Hilfe eines wissenschaftlich-mathematischen Programms (ORIGIN) analysiert. Dazu wurde eine Profilanpassung der Daten über GAUSS- und Pseudo-VOIGT-Funktionen durchgeführt und der Gesamtscan in Form von Einzelpeaks aufgeteilt. Aus den so gewonnenen Halbwertsbreiten der Peaks können die Strukturparameter berechnet werden.

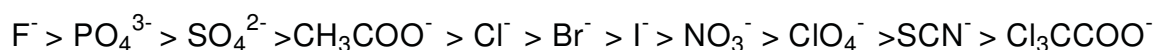
Die Bestimmung der Röntgenkristallinität erfolgt nach der Methode von RULAND⁷ und VONK⁸, während die Kristallitorientierung nach der Methode von WILCHINSKY⁹ durchgeführt wurde.

2.2 Untersuchungen zur Löslichkeit von PVA, Cellulose, Seidenfibroin und ionogenen Cellulosederivaten in ausgewählten Lösungsmitteln unter Salzzusatz

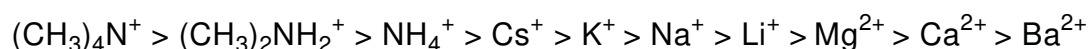
Während es bei einigen Polymeren wie Cellulose und Seidenfibroin nur in relativ komplexen Systemen möglich ist, diese zu lösen, sind Polyvinylalkohole mit dem entsprechenden Polymerisations- und Acetylierungsgrad schon in reinem Wasser löslich. Eine Erklärung bietet das in Cellulose und Seidenfibroin vorhandene ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungssystem, welches durch Wasser alleine nicht aufgebrochen werden kann. Dagegen ermöglichen konzentrierte wässrige Salzlösungen von Lithiumbromid, Kalziumchlorid, Magnesiumchlorid und von Thiocyanaten des Lithiums, Natriums, Magnesiums oder Zinks sowie von diversen Kupfersalzen¹⁰ ein Auflösen des Seidenfibroins. Bei Cellulose sind für ein Lösen im wässrigen System schon starke Komplexbildner, wie beispielsweise Kupfer-tetramminhydroxid (Cuoxam), Kupferethylendiamin (Cuen) oder Nickel-tris(2-aminoethyl)-aminhydroxid (Nitren) notwendig.¹¹

Gerade bei Proteinen wird ein strukturstabilisierender bzw. -destabilisierender Effekt von verschiedenen Salzzusätzen in wässriger Lösung schon seit langer Zeit diskutiert und wurde als Hofmeister-Serie zusammengefasst:¹²

Anionen:



Kationen:



Diese Systematik ist weitreichend als Grundlage für die eigenen Untersuchungen geeignet, um gezielt den Einfluss der offensichtlich bei Proteinen strukturierend und destrukturierend wirkenden Ionen auch in anderen Polymersystemen zu testen. Die in Tabelle 4 grün markierten Ionen-Kombinationen wurden ausgewählt, hauptsächlich sind dies die Salze entsprechend der horizontalen und vertikalen Entsprechung des NaCl, sowie zusätzlich einige spezielle Salze, die sich aufgrund von besonderen Eigenschaften als interessant erwiesen. So löst sich beispielsweise Cellulose in DMAc/LiCl, während Seide sowohl in DMAc/LiCl als auch DMAc/LiBr löslich ist. Ammoniumfluorid steht weit links oben und sollte daher eine besonders gute strukturierende Wirkung für Proteine haben, und Sulfate werden technisch zur Fällung von PVA verwendet.

2.2.1 Löslichkeit von Salzen in polaren und ionischen Lösungsmitteln

Als Polymerlösungsmittel kamen für die angestrebten grundlegenden Untersuchungen insbesondere dipolar-aprotische Lösungsmittel wie Dimethylacetamid oder Dimethylsulfoxid, sowie ionogene Lösungsmittel (ionische Flüssigkeiten) und für vergleichende Untersuchungen polare Lösungsmittel (wässrige Systeme) in Betracht. Dabei sind ionische Flüssigkeiten selbst Salze, welche aufgrund ihrer Struktur Schmelzpunkte unter 100°C aufweisen, und sich somit als Polymerlösungsmittel anbieten. Voraussetzung für die Untersuchungen zum Einfluss von Salzen auf die Lösungsstruktur der Polymere in diesen ist naturgegeben die Löslichkeit der entsprechenden Salze in den verwendeten Medien. Dabei spielen die maximal mögliche gelöste Menge und die äußeren Bedingungen (im Wesentlichen die Temperatur) eine Rolle für den späteren Gebrauch der Gemische. Für Lösungen in Wasser konnte dabei auf Tabellenwerte (Tab. 4) zurückgegriffen werden.

Tabelle 4: Löslichkeit verschiedener Salze in Wasser bei 20 °C in g/l

	F ⁻	PO ₄ ³⁻	HPO ₄ ²⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	CH ₃ COO ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	SCN ⁻
H ₄ N ⁺	820				754		270		
K ⁺					111		330		
Na ⁺	42	285	77	850	170	365	359	905	1250
Li ⁺						408	852	1450	
Mg ²⁺							542		
Ca ²⁺							740		

In DMAc lösen sich LiCl zu 95 g/l und LiBr zu 100 g/l bei 20 °C. Weitere Salze die löslich sind, sind LiAc, Li₂SO₄ und MgCl₂ zu min. 400 g/l sowie NaSCN zu 210 g/l. In DMSO sind ähnliche Tendenzen zu erkennen. Zusätzlich lösen sich CaCl₂ zu 43 g/l bei 90 °C und NH₄Cl 80 g/l bei 20 °C. Li₂SO₄, LiBr und NaSCN lösen sich zu deutlich geringeren Anteilen im Vergleich zu DMAc von 40-80 g/l bei 20 °C. Die Löslichkeit von LiCl liegt mit 100 g/l jedoch in einem ähnlichen Bereich.

In EMIMAc und BMIMCl wurde ebenfalls die Löslichkeit von ausgewählten Salzen getestet. NH₄Cl löst sich so z.B. zu 115 g/kg in EMIMAc und zu 41 g/l in BMIMCl bei jeweils 100 °C. Für Kalium- und Natriumchlorid wurde dagegen keine Löslichkeit in BMIMCl unter den gegebenen Bedingungen festgestellt, während LiCl sich sogar um den dreifachen Anteil mehr in BMIMCl als in EMIMAc löst. Bei den Natriumsalzen ist nur das Natriumrhodanit im BMIMCl löslich und Kaliumsulfat ist besser als KCl in BMIMCl löslich.

Tabelle 5: Löslichkeit ausgewählter Salze bei 100 °C in EMIMAc und BMIMCl in g/kg

	EMIMAc	BMIMCl
NH ₄ Cl	104	41
K ₂ SO ₄	115	25
KCl	35*	-
NaCl	35*	-
LiCl	30*	113
NaAc	68*	-
NaSCN	68*	49
MgCl ₂ *6 H ₂ O	68*	147

*fällt bei Abkühlung aus

2.2.2 Löslichkeit der ausgewählten Polymere in salzhaltigen Mischungen

a) Wässrige Salzmischungen

Die ausgewählten Polymere, wie PVA, Seidenfibroin, Cellulosederivate und Cellulose zeigen ein gänzlich unterschiedliches Löseverhalten gegenüber reinem Wasser. Während PVA in Anhängigkeit vom Polymerisations- und Acetylierungsgrad ebenso wie vor allem ionische Cellulosederivate in Abhängigkeit vom Polymerisations- und Substitutionsgrad in Wasser löslich sind, löst sich Seidenfibroin nur unter speziellen Bedingungen in Wasser und Cellulose nicht. Für Seide wird eine Löslichkeit erreicht, nachdem das komplexe Wasserstoffbrückenbindungssystem beispielsweise beim Auflösen in einer hochkonzentrierten wässrigen LiBr-Lösung komplett aufgebrochen wurde. Dialysiert man diese Lösung gegen Wasser, bleibt die Seide im gelösten Zustand. Bei einer längeren Standzeit kann es jedoch zu einer Strukturierung und damit zu einer Gelierung bzw. einer Fällung des Seidenfibroins kommen. Dennoch können diese Lösungen für die Herstellung von Formkörpern genutzt werden. Wie am Beispiel des LiBr schon ausgeführt wurde, kann Seidenfibroin in spezifischen, sehr hoch konzentrierten Salzlösungen gelöst werden. Salze, die dafür genutzt werden können,

sind entsprechend der theoretischen Anordnung der Hofmeister Serie „rechts unten“ in Tabelle 6 zu finden, getestet wurde jeweils bei der Löslichkeitsgrenze. MgCl_2 und MgBr_2 widersprechen hingegen der Theorie. Ähnlich werden möglichst hohe Konzentrationen für eine Fällung von Seide aus einer wässrigen Lösung notwendig. Auch hier wirken Ionenkombinationen entsprechend der theoretischen Betrachtung der Hofmeister-Serie fällend für die wässrige Lösung. Auch findet eine Strukturierung des verwendeten PVA mit den gleichen Salzen, die auch für Seidenfibroin und Na-CMC verwendeten werden können, statt. Eine Ausnahme ist Na_2HPO_4 . Hier fällt die untersuchte Lösung von 2% Na-CMC (M_w 250.000) $DS = 1.03$ nicht aus. Es können allerdings auch nur knapp 8% in Wasser bei Raumtemperatur gelöst werden, während für die anderen Salze mind. 50%ige Lösungen verwendet wurden. Auch andere Lücken in der Tabelle sind nicht notwendigerweise auf Unterschiede zur theoretischen Anordnung zurückzuführen, sondern könnten auch anhand der schlechteren Löslichkeit einiger Salze in Wasser erklärbar sein, da ebenfalls für diesen Effekt sehr hochkonzentrierte Lösungen nahe der Lösungsgrenze notwendig sind.

Tabelle 6: Verhalten von PVA und Seidenfibroin gegenüber wässrigen Salzlösungen

	F^-	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	H_2PO_4^-	SO_4^{2-}	CH_3COO^-	Cl^-	Br^-	SCN^-
H_4N^+									
K^+									
Na^+									
Li^+									
Mg^{2+}									
Ca^{2+}									

- Salze, die die Löslichkeit des Seidenfibroins im Wassergemisch ermöglichen. *Erwärmung notwendig
- Salze, die eine Fällung von CMC-Na, Seidenfibroin und PVA aus einer wässrigen Lösung bewirken
- Salze, die eine Fällung von Seidenfibroin und PVA aus einer wässrigen Lösung bewirken

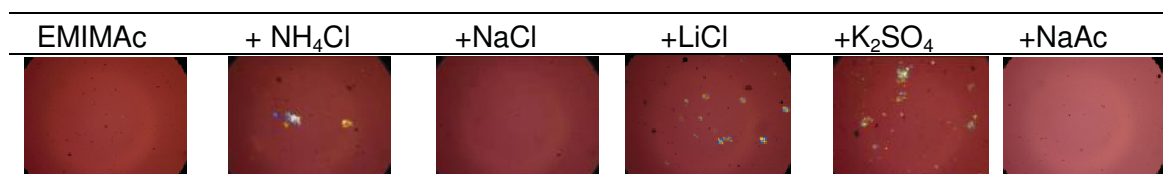
b) Dipolar-aprotische Lösungsmittel

Sowohl Seidenfibroin als auch Cellulose sind in wasserfreien DMAc/LiCl Lösungen mit mindestens 8% LiCl löslich. Zusätzlich kann Seide in DMSO/10% LiCl und DMAc/10% LiBr gelöst werden. Die Löslichkeit beider Polymere wird von Wasser in DMAc/LiCl gestört und beide sind unlöslich in reinem DMAc bzw. DMSO. In den entsprechenden LiCl und LiBr haltigen DMF Lösungen lösen sich beide Polymere nicht. PVA ist sowohl in DMAc als auch in DMSO auch ohne Salzzusätze löslich.

c) Ionische Flüssigkeiten

Trotz einer guten Löslichkeit der untersuchten Salze in EMIMAc können Aussalzeffekte bei der Zugabe des Seidenfibroins auftreten, wie beispielsweise in Tabelle 7 bei jeweils 10% Seidenfibroin und 1,4% Salz, welches zuvor gelöst wurde, bei NH_4Cl , LiCl und K_2SO_4 beobachtet. Dabei ist die Art des Salzes entscheidend und nicht ihr zuvor im Einzelnen bestimmtes Vermögen, sich in EMIMAc zu lösen.

Tabelle 7: Mikrobilder von jeweils 10% Seidenfibroin in EMIMAc + 1,4% Salz



2.3 Untersuchungen zum Lösungszustand

2.3.1 Einfluss von Salzen, Polymeren und Fällmedien auf die Polarität und Wasserstoffbrückenbindungskapazität von typischen Lösungsmitteln

Mit Hilfe von solvatochromen Farbstoffen können Lösungsmittel anhand ihrer Polarität und ihrer Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen, eingeordnet und näher charakterisiert werden. Hilfreich ist hierbei z.B.: die von Dimroth und Reichardt eingeführte Polaritätsskala und Messung des $E_t(30)$ -Wertes, der anhand der Wellenlängenverschiebung des Absorptionsmaximums von 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolat oder auch Reichardt's-Farbstoff im entsprechenden Lösungsmittel anhand des folgenden Zusammenhangs bestimmt werden kann.¹³

$$E_T(30) / \text{kcal} / \text{mol} = h \cdot \nu_{\text{max}} \cdot c \cdot N_A = 2,8591 \cdot 10^{-3} (\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1})$$

Der E_T^N -Wert ist ein dimensionsloser normierter Wert für die Polarität, der sich aus dem für einen bestimmten Farbstoff gemessenen Wert wie z.B. $E_T(30)$ berechnen lässt. Die Skala des E_T^N -Wertes ist für Trimethylsilane auf 0 (unpolar) und für Wasser auf 1 (polar) festgelegt. Ebenfalls entscheidend für die Löslichkeit von Polymeren, die starke Wasserstoffbrückenbindungen eingehen, sind jedoch die von Kamlet und Taft aufgestellten Parameter mit α zur Beschreibung der Wasserstoffbrückendonoreigenschaften und β entsprechend zur Beschreibung der Wasserstoffbrückenakzeptoreigenschaften. Demnach besitzt Wasser geringe Wasserstoffbrückenakzeptoreigenschaften ($\beta = 0,18$) und eine hohe Befähigung, Wasserstoffe für Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung zu stellen ($\alpha = 1,17$).

Als ein wichtiges Kriterium für die Fähigkeit von Lösemitteln, Cellulose aufzulösen, wird die Änderung des β -Wertes angesehen. Dieser liegt für typische Cellulose-Lösemittel zwischen 0,8 und 1,3 und wurde für reines EMIMAc zu 1,1045 bestimmt. Anhand des Auftrags von $\beta - \alpha$ gegen β konnten Hauru et al.¹⁷ ein Löslichkeitsfenster zwischen $0,35 < \beta - \alpha < 0,9$ für typische Celluloselösungsmittel aufstellen. Zur Berechnung wurde das Absorptionsmaximum von 4-Nitroanilin und N,N-Diethyl-4-nitroanilin im entsprechenden Medium vermessen und anhand der in der Literatur beschriebenen Zusammenhänge ausgewertet.^{14,15,16} Für die Polarität nach Kamlet-Taft kann ebenfalls entsprechend der Parameter π verwendet.

Werden in EMIMAc Salze mit einer Konzentration von 1,4% (w/w) gelöst, wurden kaum Unterschiede in den Polaritätswerten bzw. den Wasserstoffbrückenbindungseigenschaften anhand der untersuchten Parameter (Abb. 2) gefunden. Einzig LiCl führt zu einer leichten Absenkung der Wasserstoffbrückenakzeptoreigenschaft des Lösungsmittels und sollte damit zu einer leicht verschlechterten Lösekraft führen. Insgesamt liegen die Salz-EMIMAc Mischungen jedoch in dem für Cellulose von Hauru et al. anhand empirischer Untersuchungen gefundenen Lösefenster.

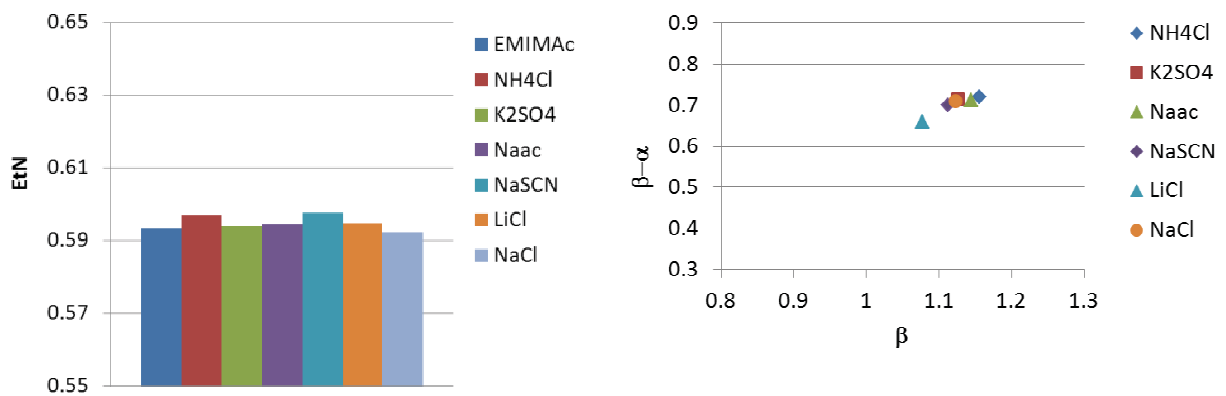


Abbildung 2: E_T^N -Werte und β - α nach gegen β nach Lauri K. J. Hauru¹⁷ aufgetragen von EMIMAc mit jeweils einem Zusatz von 1,4% Salz

Demgegenüber liegt in Mischungen von Seide oder Cellulose mit den entsprechenden Salzzusätzen gleicher Konzentration eine deutlich veränderte Umgebung für ein weiteres Lösen des entsprechenden Polymers vor. Dies äußert sich in komplexen Zusammenhängen für den Einfluss der Salze auf die einzelnen bestimmten Parameter wie in Abb. 3 graphisch zusammengefasst. Für Natriumacetat (NaAc) und Ammoniumchlorid wurden nach Zugabe von Cellulose jeweils die Wasserstoffakzeptoreigenschaften deutlich verringert. Im Gegensatz dazu werden diese in der Mischung mit LiCl erhöht und bleiben mit NaCl nahezu unverändert.

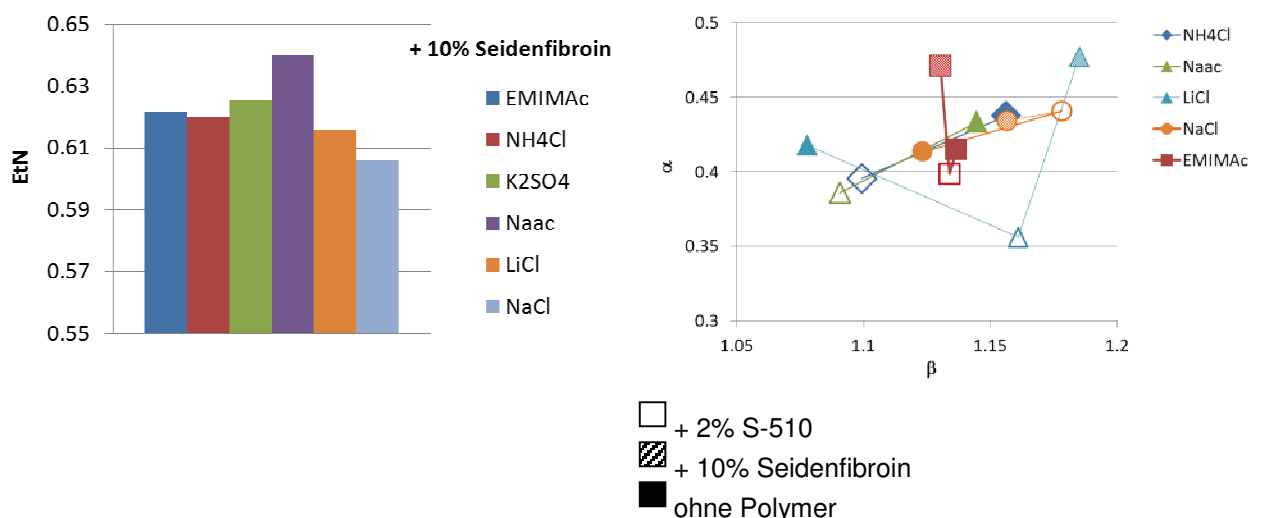


Abbildung 3: E_T^N -Werte und α gegen β aufgetragen von EMIMAc mit jeweils einem Zusatz von 1,4% Salz und Polymer (links: 10% Seidenfibroin, rechts: Vergleich 10% Seidenfibroin, 2% Cellulose (S-510), ohne Salzzusatz).

Für Seide findet man im Unterschied zur Cellulose hingegen eine deutliche Steigerung sowohl im β - als auch im α -Wert. Die Veränderungen in der Polarität sind für die Seidenfibroin-Salz-Mischung insgesamt so groß, dass diese deutlich die Veränderungen bei der Zugabe der einzelnen Komponenten übersteigen (Abb. 4). Einzig das Seidenfibroin zeigt vermutlich aufgrund des polymereigenen ionischen Charakters einen deutlichen Anstieg in der Polarität bei relativ hohen Konzentrationen ab 15%. Man findet gegenüber einer gering beeinflussten Seidenlösung von 10% ohne Salzzusätze eine deutliche Absenkung des Polaritätsparameters E_T^N für LiCl und NaCl und eine Erhöhung in der Polarität für Natriumacetat (NaAc) und K₂SO₄. Offenbar werden demnach insbesondere das LiCl und das NaCl mit in die Lösestruktur eingebaut und gehen intensive Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel-Polymergemisch ein.

Im Fall des NaAc und des K_2SO_4 werden demnach hingegen geringere Wechselwirkungen im Gemisch vermutet, so dass die Salze selbst zu der Polaritätserhöhung aufgrund ihres freieren Charakters beitragen können.

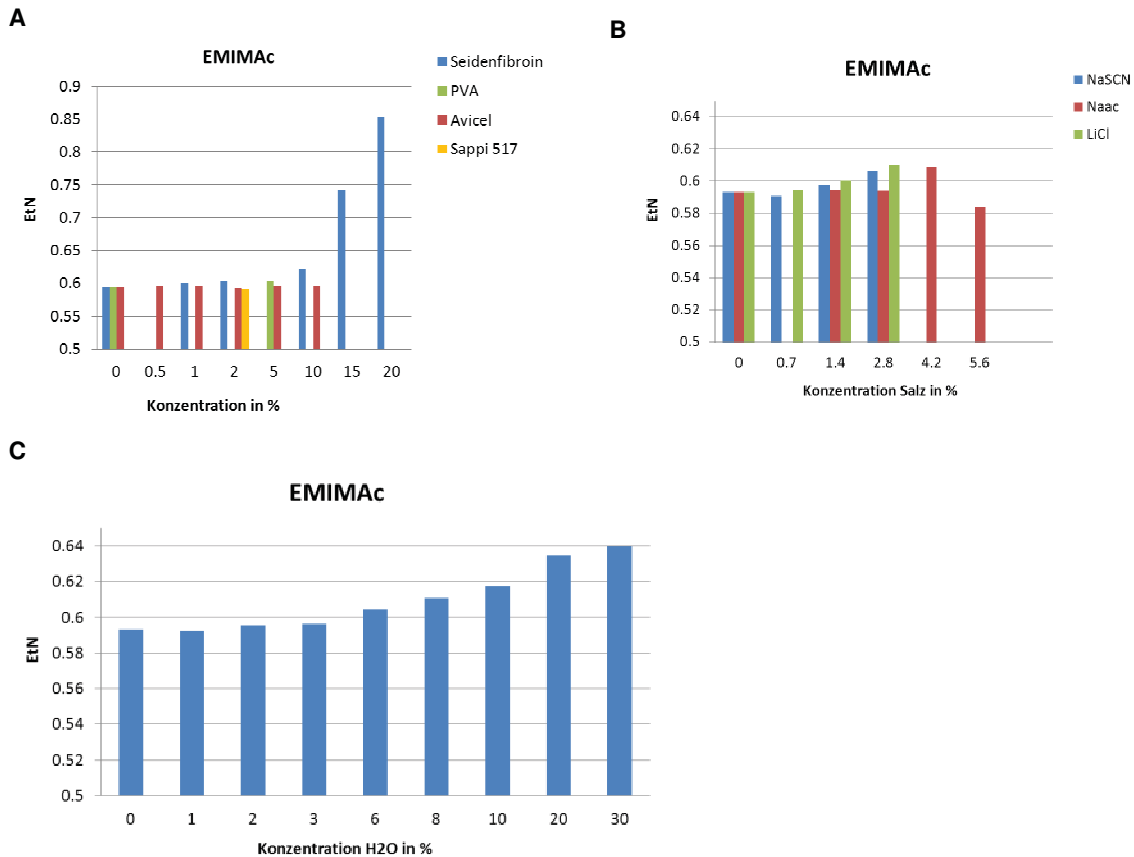


Abbildung 4: Einfluss der Einzelkomponenten A. Polymere, B: Salze und C: Wasser auf den Polaritätswert E_T^N in Abhängigkeit von ihrer Konzentration

2.3.2 Einfluss von Salzen auf den Lösezustand von PVA

Polyvinylalkohol (PVA) wird durch Verseifung von Polyvinylacetat erhalten. Aufgrund der hohen Kristallisationsfähigkeit bei einem hohen Hydrolysierungsgrad auf der einen und der sinkenden Wasserlöslichkeit mit steigender Kristallisationsfähigkeit wurde ein noch sehr gut wasserlösliches Produkt (Celvol 418) mit einem relativ hohem Hydrolysegrad von 91-93% für die Untersuchungen ausgewählt. Im Gegensatz zur Cellulose und Seidenfibroin hat dieses PVA ein weniger stark ausgeprägtes Wasserstoffbrückenbindungssystem, welches durch Wasser sehr gut aufgebrochen werden kann.

Jedoch werden auch bei PVA Einflüsse von verschiedenen Salzen auf den Kristallisationsgrad und damit auf die mechanischen Eigenschaften der Formkörper beschrieben. Neben direkt kovalent vernetzenden Salzen wie z.B. Salzen der Borsäure,¹⁸ sind auch NaCl-Zusätze in der wässrigen Lösung zur Verbesserung der Filamenteigenschaften¹⁹ oder der Filmstabilität²⁰ bekannt. Zudem werden in wässrigen Spinnprozessen hochkonzentrierte Sulfatsalze genutzt, um eine Fällung und damit eine Regenerierung des PVA zu ermöglichen.

Zur Untersuchung des Einflusses von Salzen auf den Lösungszustand von wässrigen PVA-Lösungen wurde zunächst eine 13%ige PVA-Lösung mit unterschiedlichen Salzen in unterschiedlicher Konzentration versetzt und die rheologischen Eigenschaften bestimmt.

Um die aus den Voruntersuchungen zur Löslichkeit gefundenen strukturierenden Salze wie Na_3PO_4 oder Na_2SO_4 ebenfalls zu untersuchen, wurden diese, wie im methodischen Teil (2.1) beschrieben, über den Eintrag von Salzlösungen in eine PVA-Lösung erhalten. Wie in Abb. 5 zu

sehen, treten deutliche Unterschiede je nach verwendetem Salz auf. So erhöhen KCl und NaAc die Viskosität auch im Trend zu höheren Salzkonzentrationen hin deutlich, was auf eine erhöhte Polymer-Polymerwechselwirkung hindeutet. Überraschenderweise wurde für NaSCN, NaCl und LiCl eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit des Wechselwirkungscharakters gefunden. So senkt im Bereich zwischen 0,5 und 2% LiCl die Viskosität erheblich, während es ab 4% zu einer Viskositätssteigerung des Polymer-Salz-Lösungsmittel-Gemisches führt. Ebenso durchläuft NaCl ein entsprechend konzentrationsabhängiges Minimum, während NaSCN zunächst bei sehr geringen Konzentrationen von 0,2% einen geringen Viskositätsanstieg herbeiführt und dann ab 4% zu einer Senkung der Viskosität beiträgt. Na_3PO_4 und Na_2SO_4 zeigen bei den geringen Konzentrationen, die eingearbeitet werden konnten, nur geringe, aber gegenläufige Effekte.

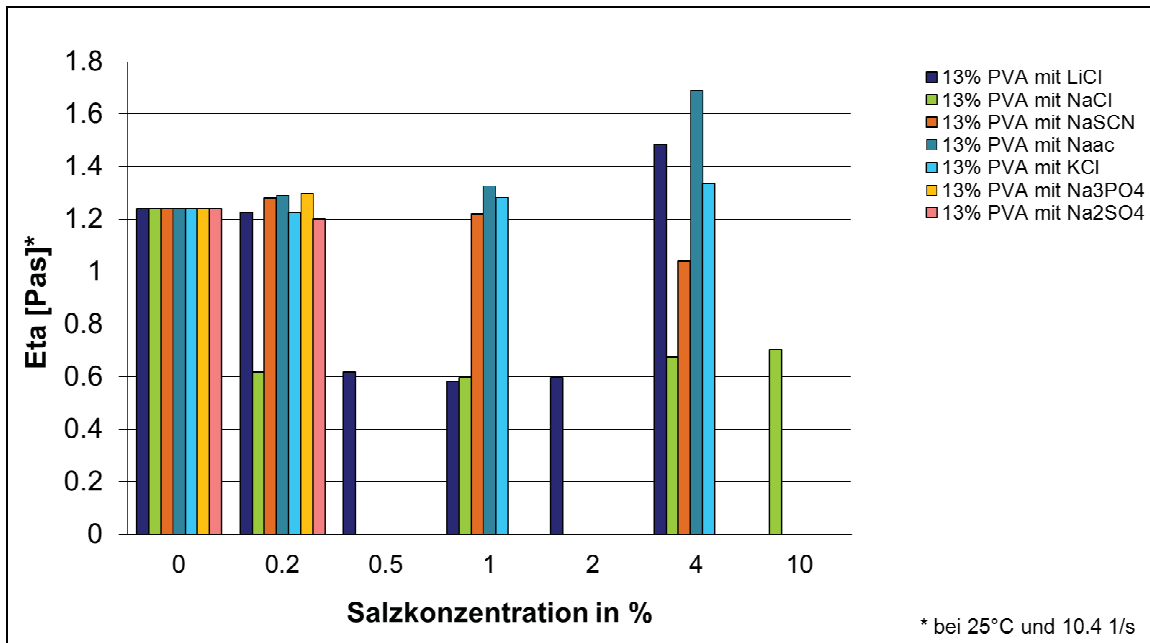


Abbildung 4: Viskosität einer 13%igen PVA-Lösung mit und ohne Zusatz von verschiedenen Salzen unterschiedlicher Konzentration bei 25°C und einem Schergefälle von 10,4 1/s

Diese Einflüsse sind prinzipiell auch temperaturabhängig, wie am Beispiel der rheologischen Untersuchungen von Lösungen von 13% PVA mit verschiedenen Konzentrationen an NaSCN in Abb. 5 zu sehen. Bei höheren Temperaturen, wie im Beispiel von 45°C werden die Polymer-Salz-Lösungsmittelwechselwirkungen durch die erhöhte Moleküldynamik gestört und der viskositätssteigernde Effekt bei geringen Salzkonzentrationen kann nicht mehr beobachtet werden.

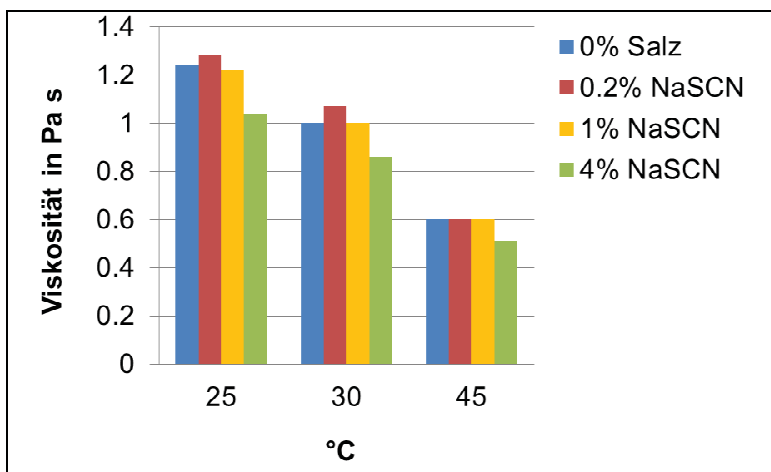


Abbildung 5: Viskosität einer 13%igen PVA-Lösung mit Zusatz von NaSCN unterschiedlicher Konzentration bei verschiedenen Temperaturen und einem Schergefälle von 10,4 1/s

Ebenso interessant sind die rheologischen Untersuchungen zum Lösezustand von PVA in DMAc mit zunehmender Konzentration an LiCl. Insbesondere für Cellulose stellt dieses Gemisch ein ausgezeichnetes Lösungsmittel dar, wobei Cellulose sich erst ab einem Gehalt von ungefähr 8% LiCl unter nahezu wasserfreien Bedingungen löst. Demgegenüber kann PVA schon in reinem DMAc gelöst werden. Nach einer Standzeit bei Raumtemperatur tritt nach 24h jedoch eine deutlich sichtbare Verdickung der Lösung ein. Diese erfolgte Strukturierung kann auch anhand der Fließeigenschaften der rheologischen Messung bei 30°C beobachtet werden. Dabei wird deutlich, dass bei einer Zunahme der Scherkraft die Polymerketten weniger stark wechselwirken und eine Scherverdünnung der Lösung auftritt. Ebenso wirkt eine Erwärmung der gleichen Lösung auf 80°C und direkte Messung der Lösung nach der Abkühlphase auf 30°C deutlich destrukturierend. Wird LiCl zugegeben, werden die Polymer-Polymer-Wechselwirkungen ebenfalls gehindert, wobei die Lösung ab 0,05% LiCl nach 24h stabil erscheint, in der Messung auf geringen Niveau allerdings noch einen scherverdünnenden Effekt aufweist. Bei 4% LiCl zeigt die Lösung dagegen ein zeitunabhängiges newtonsches Verhalten bei einer relativ geringen Viskosität.

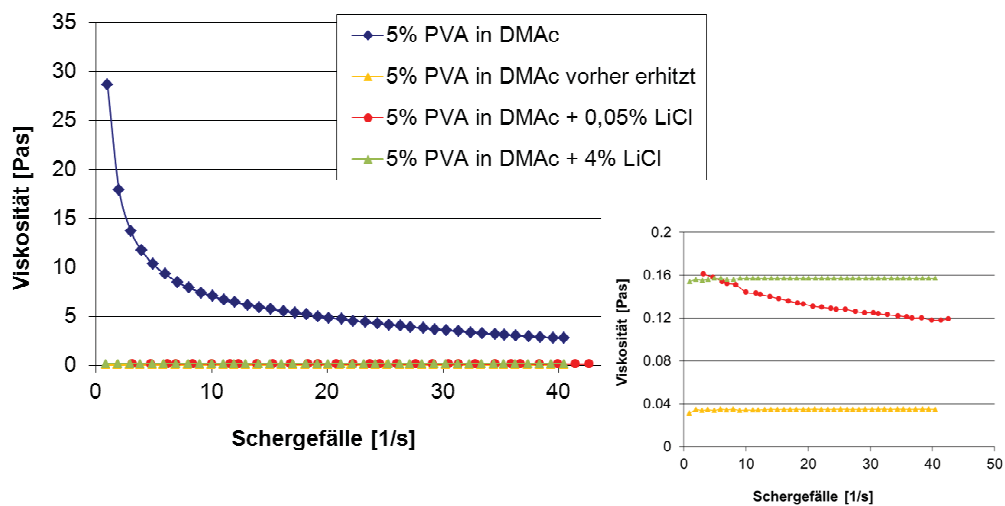


Abbildung 6: Viskositätskurven von PVA in DMAc mit und ohne Zusatz von LiCl bei 30°C

Stellt man für 4% LiCl eine entsprechend so hohe Konzentration für das PVA ein, dass ein ähnliches Viskositätsniveau wie mit der gleichen Salzmenge in Wasser vorliegt, findet man eine gleichartige Absenkung der Viskosität wie in Wasser bei einer Verringerung der LiCl-Konzentration auf 1%, was auf einen ähnlichen Lösungszustand bzw. auf einen ähnlichen Einfluss des LiCl in beiden Lösungsmitteln hindeutet. Auch bei diesen Salz-Polymer-Lösungsmittelverhältnissen haben die Lösungen newtonschen Charakter in DMAc.

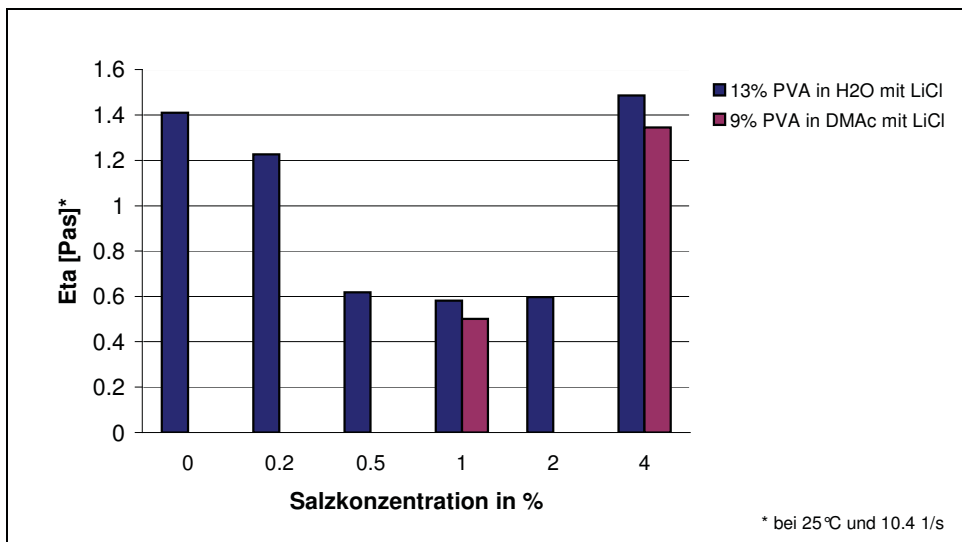


Abbildung 7: Viskosität einer 13%igen PVA-Lösung in Wasser und einer 9%igen PVA-Lösung in DMAc mit Zusatz von LiCl unterschiedlicher Konzentration bei 25 °C und einem Schergefälle von 10,4 1/s

In Wasser wurde für das entsprechend verwendete PVA ein lösungsstrukturierender Effekt erst ab einer Konzentration von 18% bei 23 °C beobachtet. Wie anhand des Vergleichs zwischen Wasser und DMAc deutlich wird, bestehen auch zwischen den verschiedenen Lösemittelsystemen selbst deutliche Unterschiede im Viskositätsniveau trotz gleicher Polymerkonzentration.

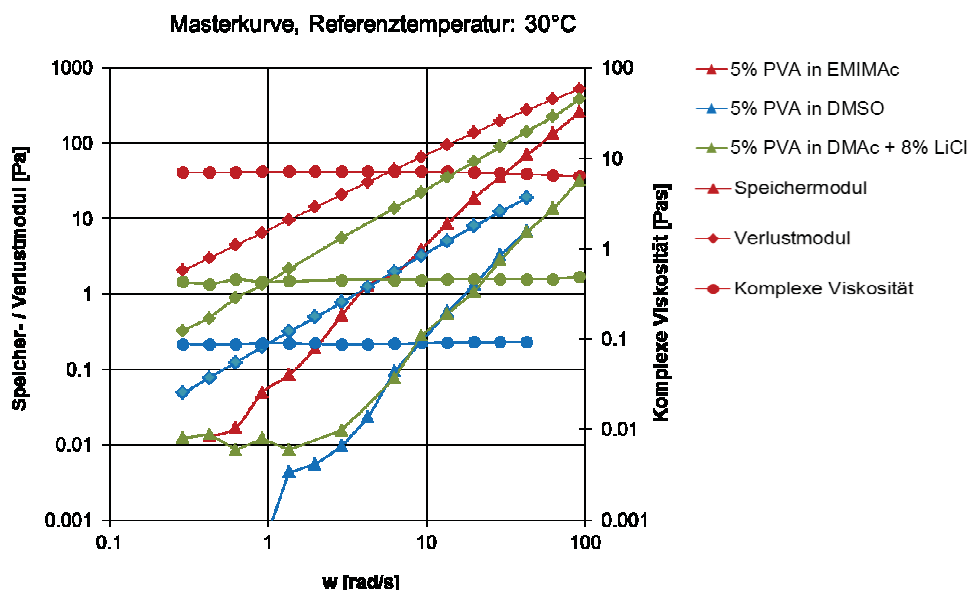


Abbildung 8: Masterkurven aus Oszillationsversuchen 5% PVA in EMIMAc, DMSO und DMAc mit 8% LiCl, Referenztemperatur: 30 °C

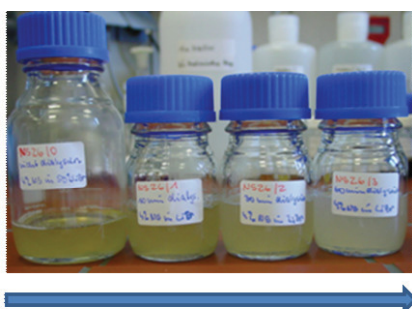
So zeigt die Lösung von 5% PVA in EMIMAc unter vergleichbaren Bedingungen ein höheres Viskositätsniveau als in DMAc + 8% LiCl und in DMSO. Alle untersuchten Lösungen zeigen jedoch keine Abhängigkeit der komplexen Viskosität von der Winkelgeschwindigkeit.

2.3.3 Einfluss von Salzen auf den Lösezustand von Seidenfibroin

Seidenfibroin hat im Vergleich zu den anderen untersuchten Polymeren die deutlich komplexesten Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. Neben Wasserstoffbrückenbindungen sind ebenso hydrophobe Wechselwirkungen, sowie aufgrund des amphoteren Charakters des

Polymers auch starke ionische Wechselwirkungen bei der spezifischen räumlichen Anordnung der einzelnen Makromoleküle beteiligt.

Bekanntermaßen löst sich Seidenfibroin (NS) in spezifischen wässrigen Salz-Lösungen (siehe auch 2.2.1). Dabei ist charakteristisch, dass die entsprechend lösenden Salze erst in sehr hohen Konzentrationen diese Eigenschaften aufweisen. Ebenfalls bekannt ist, dass beispielsweise eine Lösung des Polymers in Wasser durch die Dialyse einer NS-LiBr-Lösung gegen Wasser erhalten werden kann. Bei der Lösung des Fibroins handelt es sich jedoch um einen metastabilen Zustand. Wie bei PVA in DMAc kommt es hier ebenfalls zu einer deutlichen Erhöhung der Viskosität und einer damit einhergehenden Strukturierung und Vergelung mit steigender Zeit für Lösungen ab 10% Seide. In relativ niedrigkonzentrierten Lösungen bis 5% wurde zudem eine deutliche Trübung mit filtrierbaren Anteilen wie in Abb. 9 mit der durch die Dialyse bedingten Abnahme der LiBr-Konzentration beobachtet.



Zunahme der Dialysezeit

Abbildung 9: 4%ige Lösung von Seidenfibroin in 50%igem LiBr (links), sowie nach einer Dialysezeit gegen destilliertes Wasser von 10, 30, und 60 min

Im Infrarotspektrum von Lösungen von NS in EMIMAc und NS in H₂O lassen sich zudem deutliche Unterschiede erkennen, die auf eine unterschiedliche Struktur des NS in Lösung schließen lässt (Abb. 10). Die IR-Spektroskopie stellt dabei eine wertvolle Methode für das Studium der Sekundärstruktur von Proteinen und für die Verfolgung konformativer Änderungen bei der Proteinfaltung dar.²¹ Insbesondere die intensive Amid-I-Bande des Proteinerückrates, die primär durch die C=O-Streckschwingung der sekundären Amidgruppe verursacht wird und im Spektrum zwischen 1610 und 1700 cm⁻¹ auftritt, wurde zur qualitativen Auswertung der Strukturen herangezogen.

Wie bei dem zum Vergleich mit vermessenem nativen Fibroin zu sehen, bildet dieses zum größten Teil eine parallele β -Faltblatt-Struktur aus. Die Schwingung bei 1616 cm⁻¹ kann dieser Struktur zugeordnet werden. Daneben sind zu geringeren Anteilen auch alle weiteren Strukturtypen wie die Knäulstruktur (1662 cm⁻¹), die α -Helix (1640 cm⁻¹) und die Unterstrukturen wie Schleifen, Wenden usw. bei 1697 cm⁻¹ ebenfalls zu erkennen. Demgegenüber scheint die Seide in EMIMAc trotz hoher Konzentration vollständig gelöst und in der nichtorientierten Knäulform vorzuliegen. In der hochkonzentrierten wässrigen Lösung haben sich α -Helices gebildet, die vermutlich ein gelartiges dreidimensionales Netzwerk ausbilden, ähnlich dem, den Geliereffekt bei Gelatine hervorrufenden.

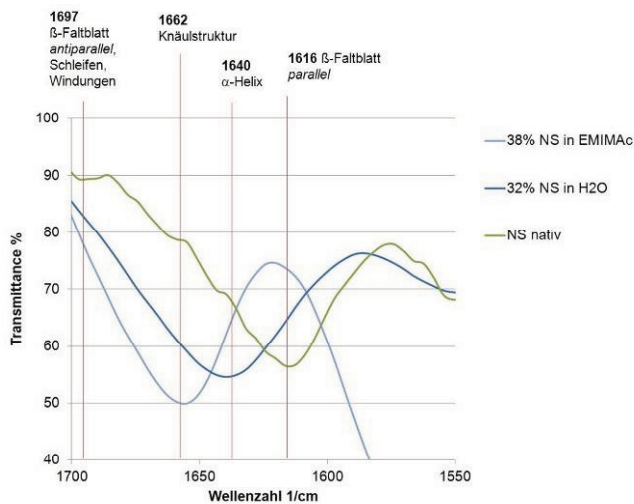


Abbildung 10: IR-spektroskopische Untersuchungen der Amid-I – Bande von Seidenfibroin (NS) in EMIMAc, H₂O und nativem NS

Offenbar wird eine Fibrillierung von Einzelsegmenten, wie sie in niedrigkonzentrierten NS-Lösungen beobachtet wird, durch diese Vergelung in höherkonzentrierten Lösungen stark verzögert.

Wie ebenfalls bekannt, ist Seidenfibroin in einigen ionischen Flüssigkeiten, wie beispielsweise EMIMAc, gut löslich und kann aus diesen Lösungen auch zu Fäden und Filmen verformt werden.^{22, 23}

Im Rahmen der Projektarbeiten wurde untersucht, inwieweit ein weiteres Salz den Lösungszustand des Seidenfibroins verändern kann. Wird direkt beim Lösen des Seidenfibroins zusätzlich ein Salz eingearbeitet, können je nach den angewandten Lösebedingungen Lösungen in unterschiedlichen Lösungszuständen erhalten werden, wie am Beispiel der rheologischen Eigenschaften einer 15%igen NS-Lösung nach unterschiedlicher Vorbehandlung (Quellung in Wasser) mit und ohne den Zusatz von 0,5% NaAc in Abb. 11 aufgezeigt werden kann. Üblicherweise wurde eine Vorquellung des Seidenfibroins in Wasser und ein nachfolgender Lösungsmittelaustausch mit dem EMIMAc durch ein Abdestillieren des Wassers unter Vakuum angewandt, um einen besseren Lösungszustand des Polymers zu erreichen. Vergleicht man die nach Oszillationsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen erhaltenen Masterkurven (Referenztemperatur 30°C) der beiden Vorgehensweisen, so findet man eine deutlich geringere komplexe Viskosität und entsprechend jeweils geringere Niveaus der Speicher- und Verlustmoduli der zuvor gequollenen Probe. Dies bestätigt, dass die Vorquellung einen verbesserten Lösungszustand im Sinne von einer verringerten Polymer-Polymer-Wechselwirkung bewirkt.

Wird 0,5% NaAc bei der Lösungsherstellung direkt mit eingearbeitet, erhöht sich die komplexe Viskosität gegenüber beiden Vorgehensweisen und man findet nur einen geringen Einfluss der Herstellungsart. Offenbar bewirkt das NaAc bei Zugabe zu dem guten Lösemittel EMIMAc eine Inhibierung der freien Beweglichkeit der einzelnen Polymersegmente und hat damit einen negativen Einfluss auf die Zugänglichkeit der Seide.

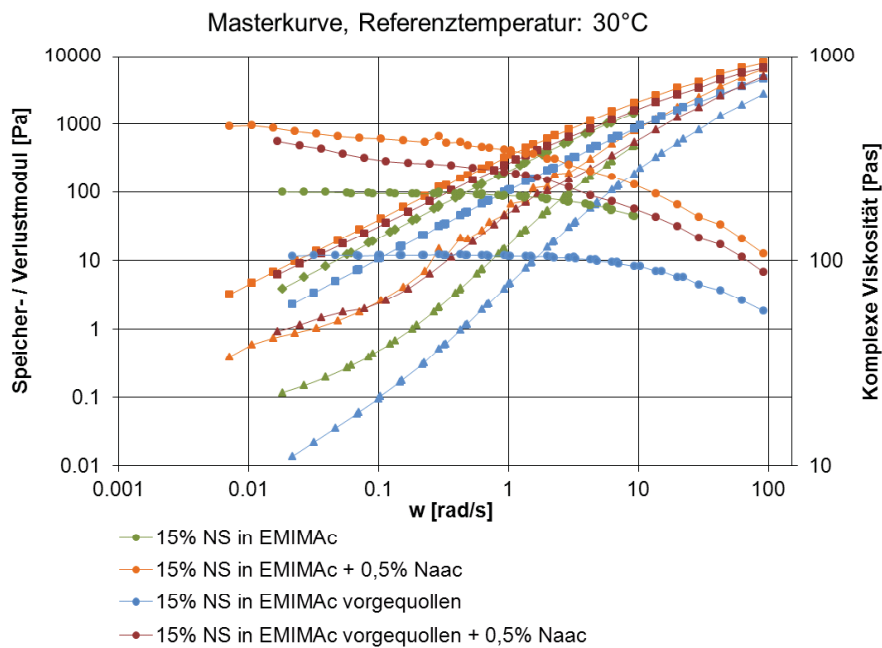
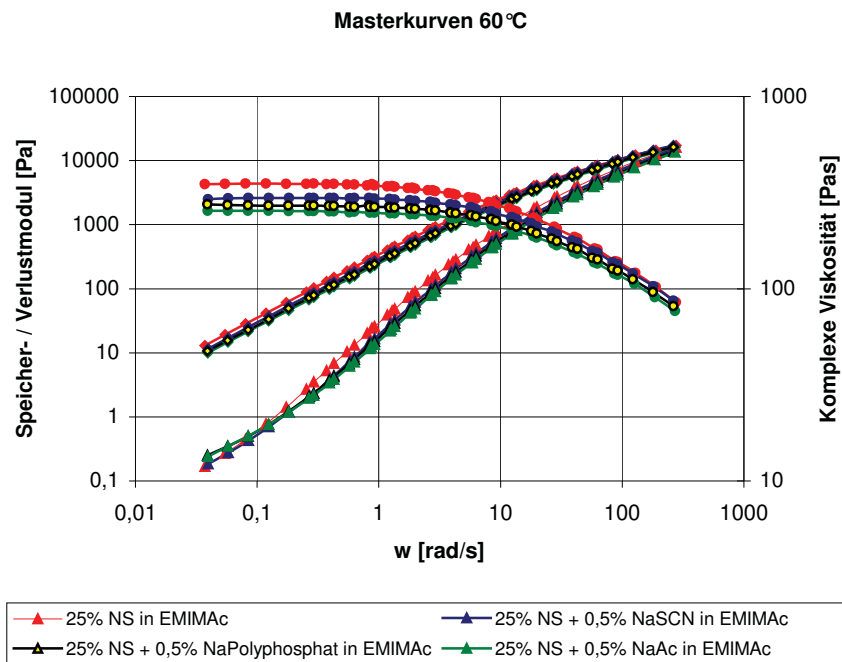


Abbildung 11: Masterkurven von Seidenfibroin (NS) gelöst nach unterschiedlichen Vorbehandlungsmethoden in EMIMAc bzw. EMIMAc + 0,5% NaAc

Prinzipiell gibt es bei den Untersuchungen zur Änderung des Lösungszustandes bzw. der Viskosität aufgrund der vorhandenen Konzentrationsabhängigkeit zwei verschiedene Betrachtungsweisen. Wird das zugesetzte Salz im Gegensatz zum vorangegangenen Beispiel nicht dem Lösemittel zugerechnet und damit die Polymerkonzentration auf das EMIMAc bezogen, senken Fremdsalzzusätze wie NaAc, Na-Polyphosphat oder NaSCN schon bei einer Zugabe von 0,5% die Viskositäten deutlich in der Reihenfolge NaAc>Na-Polyphosphat>NaSCN gegenüber einer reinen EMIMAc Lösung herab (Abb. 12A). Beim einem Vergleich innerhalb der verschiedenen Salzzusätze findet man jedoch nur geringe Unterschiede für den Einfluss auf die Moduli, wobei bei allen über den gesamten betrachteten Bereich ein deutlich größerer Verlustmodul und damit größerer viskoser Anteil gefunden wurde.

Wird das zugesetzte Salz als dem Lösungsmittel zugehörig zugerechnet, so steigt, wie im Beispiel der Seidenlösungen in Abb. 12B mit beispielsweise zunehmendem NaAc-Anteil die Viskosität der Lösungen. Vermutlich ist nicht die Gesamtheit des zugesetzten Salzes an der Lösung beteiligt, jedoch ein gewisser Anteil was man anhand der relativ geringen Änderung des Speichermoduls bei geringerem Salzeintrag schließen kann. Wird der Salzeintrag erhöht, so steigen die Speichermoduli im Verhältnis zu den Verlustmoduli signifikant stärker an, was auf eine prozentual höhere Zunahme der elastischen Anteile schließen lässt.

A



B

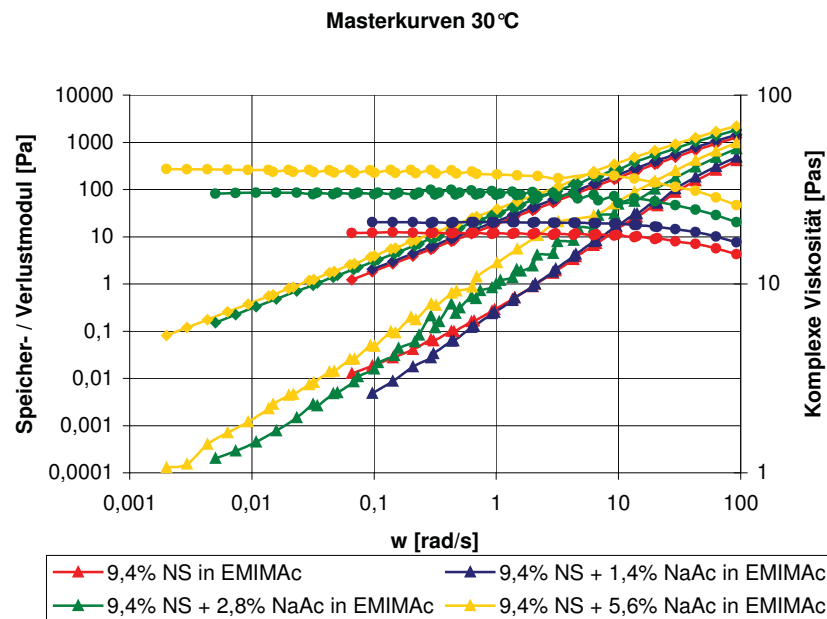


Abbildung 12: Masterkurven von Seidenfibroin (NS) in EMIMAc mit und ohne Salzzusätzen

A: Die Konzentration des NS ist auf EMIMAc bezogen

B: Die Konzentration des NS ist auf EMIMAc + NaAc bezogen

Zur Herstellung verformbarer Seidenfibroinlösungen musste die Polymerkonzentration deutlich, für EMIMAc auf 35% erhöht werden. Trotz gleichartigen Konzentrationsverhältnissen wurden insbesondere für Lösungen mit dem Zusatz von LiCl erhebliche Unterschiede im rheologischen Verhalten ersichtlich, wie anhand von Abb.13 graphisch dargestellt ist. Während, wie schon für gering konzentrierte Lösungen von Seidenfibroin bei Zurechnung des Salzes zum Lösungsmittel die komplexe Viskosität bei Zugabe von NaAc steigt, zeigen dennoch der Speicher- und der Verlustmodul den auch für Seide in EMIMAc typischen Verlauf bei einer Erhöhung der Frequenz. In der Masterkurve beider Lösungen für 60 °C erkennt man zudem einen Kreuzungspunkt bei dem im höheren Frequenzbereich der Speichermodul höher als der

Verlustmodul ist. Diese Änderung der Modulpriorität findet man bei der Lösung mit NaAc-Zusatz jedoch schon bei einer geringeren Winkelgeschwindigkeit von rund 13 rad/s als bei der entsprechenden Vergleichslösung ohne Salzzusatz mit einem Kreuzungspunkt (cross-over) bei 29 rad/s. Für die Lösung von 35% NS in EMIMAc mit dem Zusatz von 4,9% LiCl findet man demgegenüber keinen, für verformbare Lösungen typischen Verlauf. Zum einen musste die rheologische Messung bei deutlich höheren Temperaturen durchgeführt werden, was einen direkten Vergleich erschwert. Zum anderen erkennt man jedoch deutlich, dass trotz der höheren Bezugstemperatur der Speichermodul über dem gesamten Bereich der Messung über dem Verlustmodul liegt.

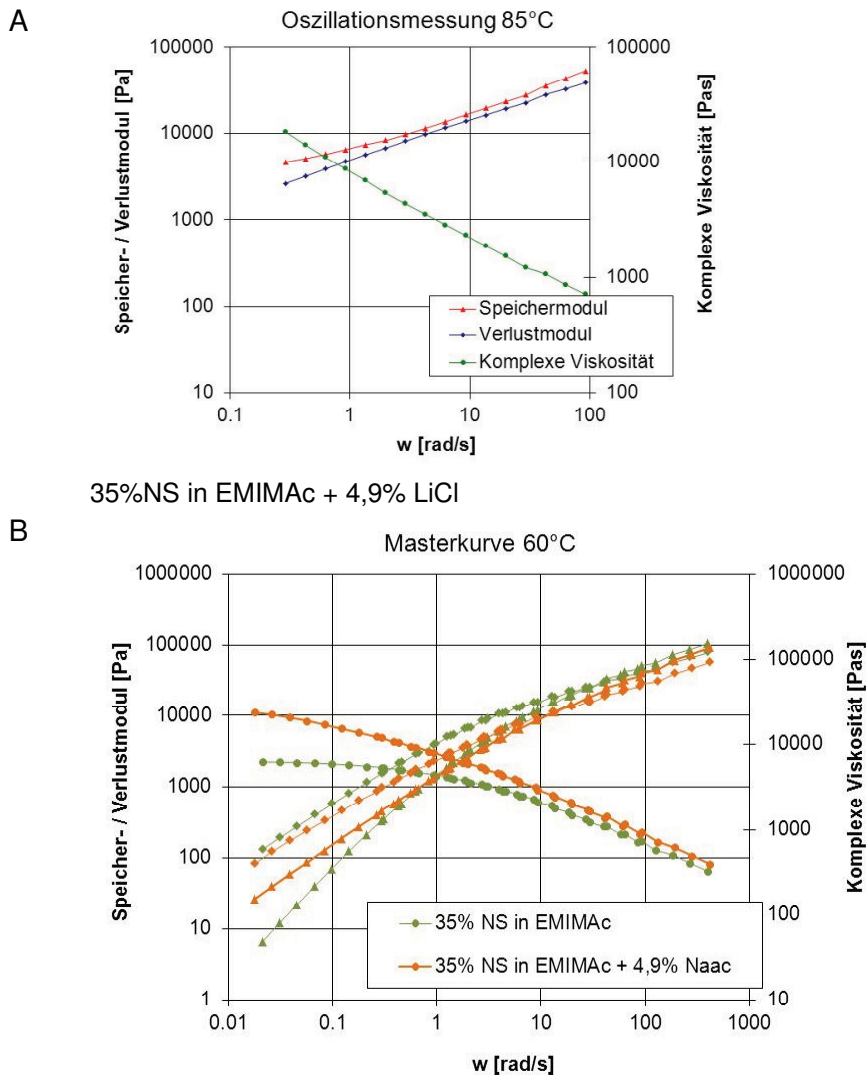
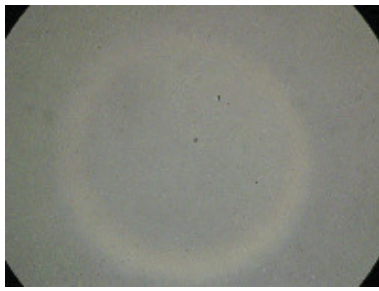
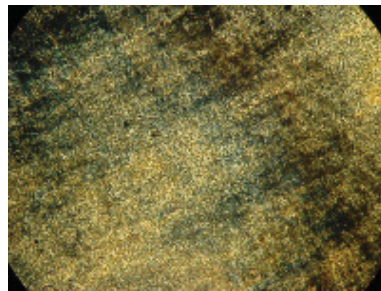


Abbildung 13: Rheologische Eigenschaften 35%iger NS-Lösungen in EMIMAc ohne Salzzusatz sowie bei Zusatz von 4,9% LiCl bzw. NaAc

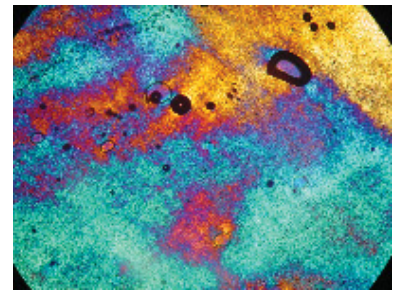
Diese Unterschiede werden nicht nur bei der rheologischen Messung deutlich. Auch bei der Betrachtung der polarisationsmikroskopischen Bilder sind Unterschiede erkennbar, wie in Abb. 14 zu sehen. Eine 35%ige Lösung von NS in EMIMAc erscheint vollständig isotrop und die Seide ist klar und rückstandsfrei gelöst.



35% NS in EMIMAc



35% NS in EMIMAc + 4,9%
LiCl



35% NS in EMIMAc + 4,9%
NaAc

Abbildung 14: Mikrobilder von Lösungen von 35% NS in EMIMAc mit und ohne Salzzusätzen bei gekreuzten Polarisatoren

Werden gleiche Konzentrationsverhältnisse von Seide in einer EMIMAc-Salzmischung gelöst, hat die Lösung einen deutlichen optischen anisotropen Charakter. Für die Lösung mit dem Zusatz von NaAc entspricht dieser dem auch schon bei sehr hochkonzentrierten NS-Lösungen (für EMIMAc ab 40% NS) beobachteten. Demgegenüber erkennt man in der Mischung mit LiCl schon einzelne Fibrillen, was auf den eher schlechten Lösungszustand der Seide zurückzuführen ist. Auch bei einer Temperaturänderung (bis 100 °C) tritt optisch keine wesentliche Verbesserung ein.

2.3.4 Einfluss von Salzen auf den Lösezustand von Cellulose

Von den betrachteten Celluloselösungsmitteln nimmt DMAc insofern eine Sonderstellung ein, da hierbei LiCl unabdingbar zum Erreichen der Löseeigenschaften für Cellulose ist (siehe auch Absatz 2.2.2). Dabei ist ein Mindestgehalt von 8% LiCl im DMAc notwendig, um Cellulose auflösen zu können, während eine Steigerung der LiCl-Konzentration aufgrund der Löslichkeit von LiCl in DMAc auf maximal 9% begrenzt ist. Untersuchungen zur Auflösung von 4,5% Cellulose (S-510) in DMAc unter Zusatz von 8 bzw. 9% LiCl zeigten, dass die Erhöhung der Salzkonzentration zu einer Erhöhung sowohl der Viskositäten als auch der Speicher- und Verlustmoduli der Celluloselösungen führte.

Die nachfolgend diskutierten ionischen Flüssigkeiten sind bereits ohne weiteren Salzzusatz Direktlösemittel für Cellulose, sodass eine Beeinflussung der Lösungszustände der Polymerlösungen durch Salzzusätze bei diesen Lösungsmitteln direkt im Vergleich zur reinen Celluloselösung ohne weiteren Salzzusatz untersucht werden kann.

2.3.4.1 Untersuchung von Celluloselösungen unter Verwendung des Lösemittels EMIMAc

Die Eignung ionischer Flüssigkeiten zur Auflösung und Verformung von Cellulose wurde in verschiedenen vorangegangenen Projekten untersucht,^{24,25} sodass diese Erfahrungen direkt in die Projektarbeiten einfließen konnten, um den Einfluss verschiedener Salze auf das verwendete Lösemittel-Salz-System EMIMAc zu studieren.

EMIMAc besitzt hervorragende Löseeigenschaften für Cellulose, sodass sehr hohe Cellulosekonzentrationen in dieser ionischen Flüssigkeit realisiert werden können. Allerdings offenbarten sich auch gewisse Grenzen hinsichtlich der Verzugsfähigkeit dieser Polymerlösungen bei der Nutzung von Trocken-Nass-Spinnprozessen, sodass das Erreichen von guten Spinnssicherheiten nicht immer gewährleistet ist. Aus diesen Erfahrungen heraus war es sehr interessant, zu studieren, welchen Einfluss unterschiedliche Salze ausüben, bzw. ob eine signifikante Verbesserung des Verzugsverhaltens durch eine Beeinflussung des Lösungszustandes durch Salze zu erreichen ist.

Nach vorheriger Untersuchung der Löslichkeiten verschiedener Salze im verwendeten Lösungsmittel sowie in Polymerlösungen (siehe Punkt 2.2) wurden folgende Celluloselösungen unter Verwendung des Zellstoffes S-510 in EMIMAc mit Salzzusatz hergestellt (Tabelle 8). Der

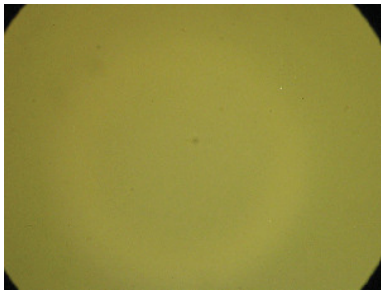
Salzzusatz erfolgte dabei vor der Lösungsherstellung, d.h. zur wässrigen Zellstoffsuspension im wässrigen Lösungsmittel. Zur Stabilisierung der Cellulose, d.h. Vermeidung unerwünschten Celluloseabbaus, wurden 0,5% Propylgallat, bezogen auf Cellulose eingesetzt, und ein pH-Wert der Cellulosesuspension von 8,0 mithilfe einer 10%igen wässrigen NaOH-Lösung eingestellt (Verhältnis von Wasser : EMIMAc = 50:50 in der Cellulosesuspension). Der Cuoxam-DP der Cellulose wurde nach der Lösungsherstellung ermittelt und ist in Tabelle 8 in der Spalte DP_L aufgeführt. Die verwendete Cellulosekonzentration war jeweils 20% in EMIMAc. Da die jeweilige Salzmenge zusätzlich dosiert wurde, ergaben sich bei Salzzusatz entsprechend niedrigere Cellulosekonzentrationen bei den experimentell ermittelten Werten (c_{Cell}). Außerdem sind in Tabelle 8 verschiedene Daten aus der rheologischen Charakterisierung der Polymerlösungen enthalten, die zusammen mit den Abbildungen der Masterspektren und gewichteten Relaxationszeitspektren diskutiert werden.

Tabelle 8: Celluloselösungen unter Verwendung des Zellstoffes S-510 in EMIMAc mit Salzzusatz

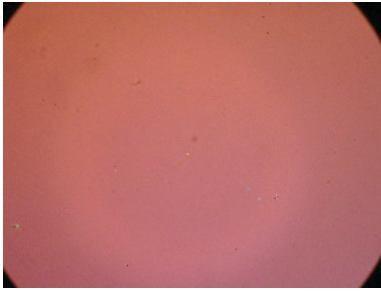
Salz	MV	Salz- zusatz [%]	c_{Cell} [%]	DP_L	η_0 (85 °C) [Pas]	cross over		G^* [Pa]	$U\eta$	λ_{max} [s]	H^* [%]
						ω [rad/s]	G' [Pa]				
ohne			19,9	460	37420	2,86	6606	38900	5,6	7,8	71
NaAc	3:1	3,37	19,5	460	40790	2,76	7251	42900	4,8	8,7	72
NaAc	3:2	6,75	19,0	462	50290	2,17	6692	42600	5,2	11,0	76
K ₂ SO ₄	3:0,5	3,58	19,6	468	40240	2,84	7298	42500	5,3	7,8	67
NaSCN	3:1	3,33	19,5	471	43830	2,64	6987	42400	5,5	7,7	70
NaSCN	3:2	6,66	18,9	469	79260	1,63	9121	57800	3,1	18,6	88
NaH ₂ PO ₄	3:1	4,94	Keine Lösung herstellbar								
LiCl	3:1	1,74	19,7	452	50510	2,16	6782	43900	5,6	10,8	78

MV: Molverhältnis Cellulose zu Salz
 Salzzusatz, bezogen auf die Celluloselösung
 c_{Cell} : experimentell ermittelte Cellulosekonzentration [%]
 DP_L : Cuoxam-DP der aus der Polymerlösung ausgefällten Cellulose
 η_0 (85 °C): Nullscherviskosität, bestimmt im Rotationsversuch (creep) bei 85 °C [Pas]
 cross over: Kreuzungspunkt zwischen Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') mit dazugehöriger Winkelgeschwindigkeit ω
 G^* : Plateauwert des Speichermoduls
 $U\eta$: Rheologisch ermittelbare Uneinheitlichkeit
 λ_{max} : Relaxationszeitmaximum
 H^* : prozentuale Häufigkeit bei ca. 100 s (Relaxationszeitspektrum)

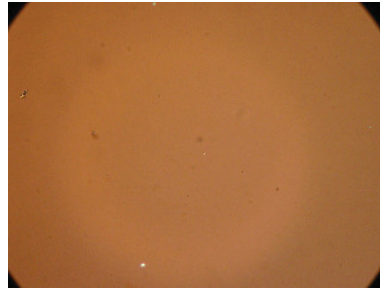
In der nachfolgenden Abbildung 15 sind die mikroskopischen Aufnahmen der hergestellten Celluloselösungen mit Salzzusatz im Vergleich zur reinen Celluloselösung dargestellt.



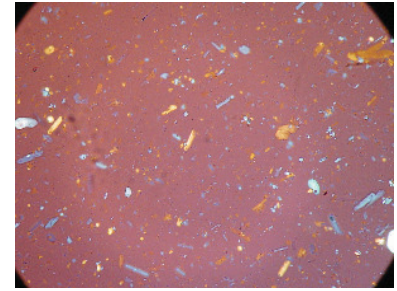
19,9% S-510 in EMIMAc



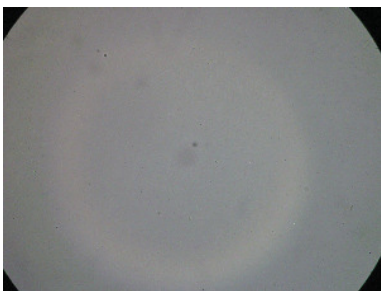
19,5% S-510 / NaAc (MV 3:1)



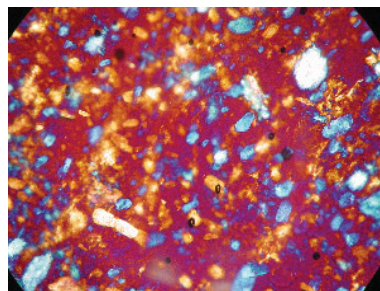
19,0% S-510 / NaAc (MV 3:2)



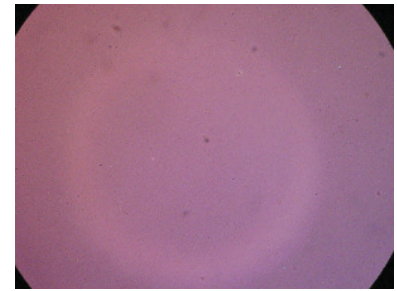
19,6% S-510 / K_2SO_4 (MV: 3:0,5)



19,5% S-510 / NaSCN (MV 3:1)



18,9% S-510 / NaSCN (MV 3:2)



19,7% S-510 / LiCl (MV 3:1)

Abbildung 15: Mikrobilder hergestellter Cellusolösungen (Hellfeld, polarisiertes Licht, 10x-Objektiv) in EMIMAc

Diese mikroskopischen Aufnahmen verdeutlichen, dass die getesteten Zusätze von NaAc, LiCl sowie NaSCN im Molverhältnis Cellulose:Salz = 3:1 eine Herstellung von mikroskopisch homogenen Polymerlösungen mit Salzzusatz gestatteten.

Eine Erhöhung der NaSCN-Zugabe (MV 3:2) bewirkte ein Auskristallisieren des Salzes offenbar in Kombination mit einer starken Beeinflussung des Polymerlösungszustandes, sodass sich auch die rheologischen Eigenschaften dieser Lösung signifikant von den anderen Cellusolösungen unterscheiden.

Die Herstellung von Cellusolösungen unter Zusatz von K_2SO_4 ergab bereits bei einem Molverhältnis von 3:0,5 keine mikroskopisch homogenen Polymerlösungen, sondern führte zu Cellusolösungen mit enthaltenen Partikelanteilen (siehe Mikrobild), während beim getesteten Zusatz von NaH_2PO_4 keine Lösungsherstellung bei der angestrebten Cellulosekonzentration möglich war.

Die rheologische Charakterisierung der Polymerlösungen zeigte, dass die getesteten Salzzusätze eine geringfügige Erhöhung der Lösungsviskositäten verursachten. Auf die Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften der 18,9%igen Cellusolösung S-510 mit NaSCN-Zusatz (MV 3:2) wurde bereits verwiesen. Für einen Vergleich der rheologischen Eigenschaften sind in den nachfolgenden Abbildungen die Masterkurven sowie gewichteten Relaxationszeitspektren der diskutierten Polymerlösungen dargestellt.

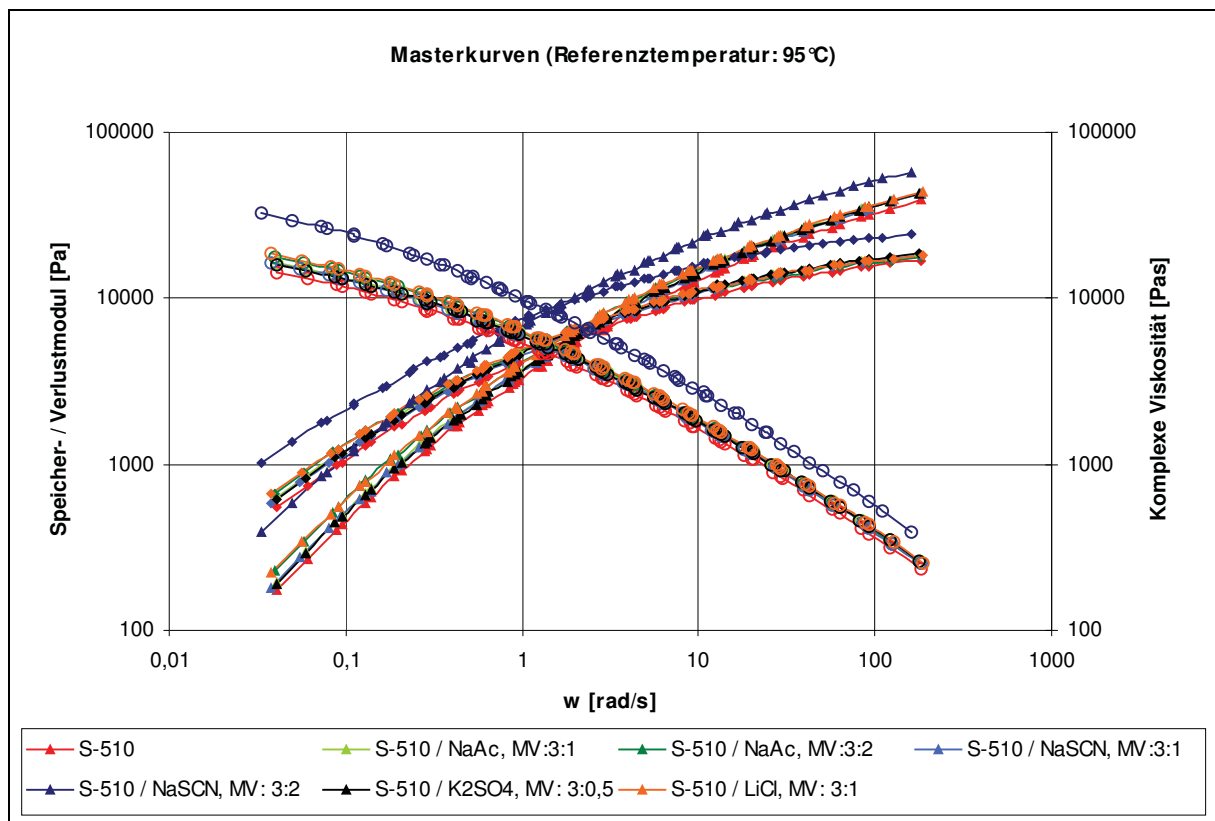


Abbildung 16: Masterkurven (Referenztemperatur: 95 °C) hergestellter Lösungen des Zellstoffes S-510 in EMIMAc mit unterschiedlichen Salzzusätzen
Dreiecke: Speichermoduli
Vierecke: Verlustmoduli
Offene Ringe: komplexe Viskositäten

Die Masterkurven zeigen, dass die hergestellten Polymerlösungen mit Salzzusätzen eine leichte Erhöhung sowohl der komplexen Viskositäten, als auch der Speicher- und Verlustmoduli zeigten. Die aus den Masterkurven bzw. gewichteten Relaxationszeitspektren erhältlichen rheologischen Daten (siehe Tabelle 8) für die cross over - Werte zwischen Speicher- und Verlustmodul, Plateaumodul G^* , rheologisch ermittelbare Uneinheitlichkeiten U_η , Relaxationszeitmaxima λ_{\max} sowie die prozentualen Häufigkeiten H^* bei ca. 100 s^{-1} , welche sich für die Beurteilung von Lösungszuständen vergleichbarer Polymerlösungen anbieten.²⁶ So geben die cross over – Werte Hinweise auf Molekulargewichte M_w und Polydispersitäten PDI der am Verhakungsnetzwerk beteiligten Polymeranteile (kleinere Winkelgeschwindigkeiten $\omega \Rightarrow$ größere M_w , kleinere Modulwerte $G'/G'' \Rightarrow$ größere PDI), während die Plateauwerte des Speichermoduls G^* insbesondere mit den Polymerkonzentrationen verknüpft sind.²⁷ Die rheologisch ermittelbaren Uneinheitlichkeiten U_η wurden aus den Nullscherviskositäten η_0 und den komplexen Viskositäten $\eta^{*#}$ am cross over gemäß $U_\eta = 1 - \eta_0 / \eta^{*#}$ errechnet. Neben relativen Hinweisen mit den Molmasseverteilungen der am Verhakungsnetzwerk beteiligten Polymeranteile können die gewichteten Relaxationszeitspektren mit den Relaxationszeitmaximas λ_{\max} Korrelationen zu nutzbaren Luftspalten bei Trocken-Nass-Spinnprozessen liefern.⁵

Die Auswertung der ermittelten rheologischen Daten deutet auf eine eher geringfügige Beeinflussung der Lösungszustände durch die Salzzusätze hin. Dabei besaßen die Lösungen mit Zusatz von NaAc im MV 3:1, NaSCN im MV 3:1 und K_2SO_4 im MV 3:0,5 sehr ähnliche rheologische Eigenschaften. Eine Erhöhung des NaAc-Zusatzes (MV: 3:2) bewirkte eine

weitere leichte Erhöhung der Viskositäten und Moduli, wobei wiederum sehr ähnliche Eigenschaften dieser Lösung mit der unter LiCl-Zusatz (MV: 3:1) hergestellten beobachtbar waren. Wie bereits diskutiert, sollte die starke Änderung der rheologischen Eigenschaften bei Erhöhung des NaSCN-Zusatzes (MV: 3:2) in einer Auskristallisation des Salzes in Verbindung mit einer signifikanten Veränderung / Verschlechterung des Polymerlösungszustandes begründet sein.

Die diskutierte Abstufung wird auch in den gewichteten Relaxationszeitspektren (Abbildung 17) deutlich.

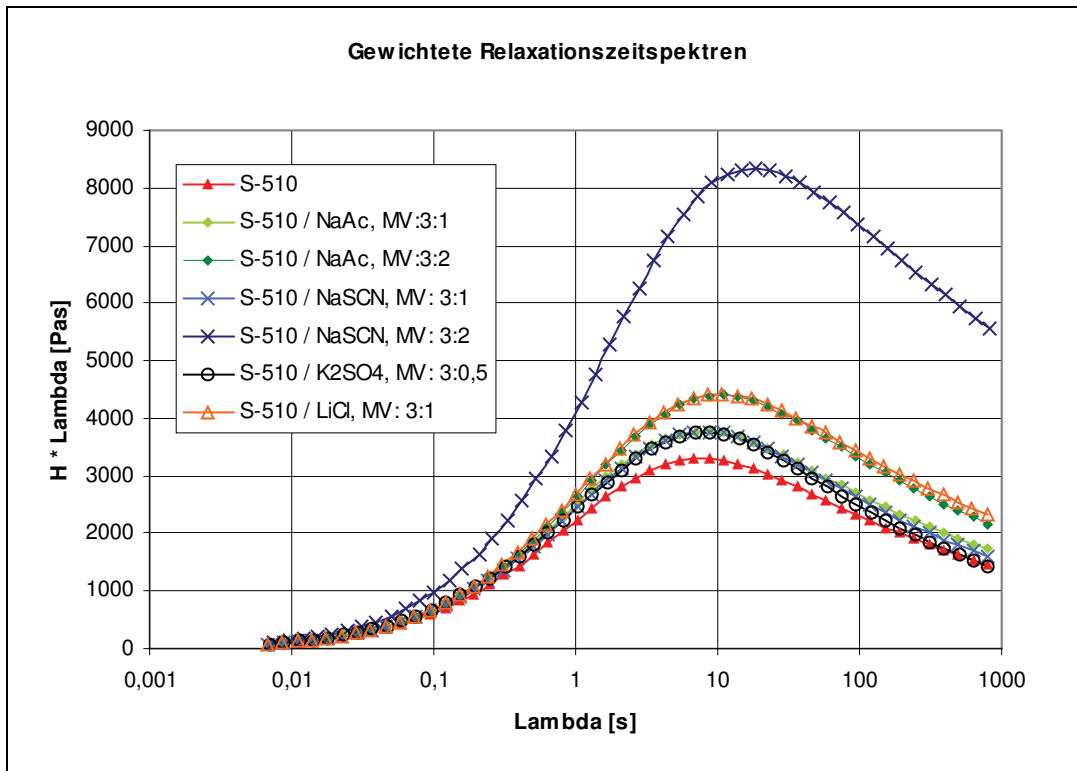


Abbildung 17: Gewichtete Relaxationszeitspektren (Referenztemperatur: 95 °C) hergestellter Lösungen des Zellstoffes S-510 in EMIMAc mit unterschiedlichen Salzzusätzen

Der Einfluss der untersuchten Salzzusätze auf die Verformungseigenschaften sowie erzielbaren Fasereigenschaften wird in Absatz 2.4 diskutiert.

Neben EMIMAc wurde als weitere ionische Flüssigkeit BMIMCl zur Auflösung von Cellulose unter Salzzusatz ausgewählt. In Auswertung der bisher diskutierten Einflüsse von Salzzusätzen auf Celluloselösungen wurden in diesem Lösemittel nur Salze mit Acetat- und Chlorid-Anionen getestet.

2.3.4.2 Untersuchung von Celluloselösungen unter Verwendung des Lösemittels BMIMCl

Die Lösungsherstellung unter Verwendung der ionischen Flüssigkeit BMIMCl als Lösungsmittel erfolgte ebenfalls unter Verwendung des Zellstoffes S-510, wobei eine Cellulosekonzentration von 12% in BMIMCl gewählt wurde. Zur Vermeidung eines unerwünscht starken DP-Abbaus der Cellulose ist bei Verwendung von BMIMCl als Lösemittel die Einstellung eines höheren pH-Wertes erforderlich.²⁸ Aus diesem Grund wurde jeweils ein pH-Wert der Cellulosesuspension von 10,5 eingestellt (Verhältnis von Wasser : BMIMCl = 50:50 in der Cellulosesuspension). Die Einstellung der pH-Werte erfolgte mit Hilfe einer 10%igen wässrigen NaOH-Lösung mit Ausnahme des Beispiels in Zeile 7 der Tabelle 10. In diesem Beispiel wurde zur Einstellung

wässrige LiOH-Lösung verwendet. Außerdem wurde ein Zusatz von 0,5% Propylgallat, bezogen auf Cellulose, als Stabilisator verwendet.

Der DP-Abbau, berechnet aus den Cuoxam-DP-Werten der aus der hergestellten Polymerlösung ausgefällten Cellulose im Vergleich zum Cuoxam-DP des eingesetzten Zellstoffes, liegt zwischen 5 und 13%.

Sowohl für die reine Celluloselösung ohne Salzzusatz, als auch für den Zusatz von LiCl im MV 3:2 wurden jeweils 2 Beispiele vergleichbar hergestellter Polymerlösungen aufgenommen, wobei deutlich wird, dass die Eigenschaften vergleichbarer Polymerlösungen keine signifikanten Unterschiede aufweisen und die diskutierte Beeinflussung durch die entsprechenden Salzzusätze durch Mehrfachversuche bestätigt wurde.

Tabelle 9: Celluloselösungen unter Verwendung des Zellstoffes S-510 in BMIMCl mit Salzzusatz

Salz	MV	Salz- zusatz [%]	c _{Cell} [%]	DP _L	η ₀ (85°C) [Pas]	cross over ω [rad/s]	G' [Pa]	G* [Pa]	Uη	λ _{max} [s]	H*
Ohne			12,0	464	16760	3,20	3437	20200	4,4	5,1	46
Ohne			12,1	483	18220	2,91	3233	20500	4,3	6,2	42
NaAc	3:1	2,02	12,0	458	19290	3,40	3241	18700	6,1	6,5	57
NaAc	3:2	4,05	11,8	470	12370	3,97	3122	17300	5,0	5,2	42
LiAc	3:1	2,52	12,2	469	22660	2,70	3475	22000	4,7	7,0	48
LiCl	3:1	1,05	12,1	472	15430	3,26	3334	19400	4,2	5,1	38
LiCl ¹	3:1 ¹	1,05	12,0	460	24920	2,35	3414	22300	4,6	7,2	46
LiCl	3:2	2,10	12,0	471	28640	2,20	3683	24000	4,7	9,9	44
LiCl	3:2	2,10	11,8	462	30160	2,04	3535	23800	4,8	7,7	36
LiCl	3:3	3,14	11,7	445	35750	1,67	3494	24500	4,1	9,8	55
KCl	3:1	1,84	11,8	467	14810	4,07	3256	19100	5,3	5,4	37

¹ : pH-Wert-Einstellung mit LiOH-Lösung

MV: Molverhältnis Cellulose zu Salz

Salzzusatz, bezogen auf die Celluloselösung

c_{Cell}: experimentell ermittelte Cellulosekonzentration [%]

DP_L: Cuoxam-DP der aus der Polymerlösung ausgefällten Cellulose

η₀ (85°C): Nullscherviskosität, bestimmt im Rotationsversuch (creep) bei 85°C [Pas]

cross over: Kreuzungspunkt zwischen Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') mit dazugehöriger Winkelgeschwindigkeit ω

G*: Plateauwert des Speichermoduls

Uη: Rheologisch ermittelbare Uneinheitlichkeit

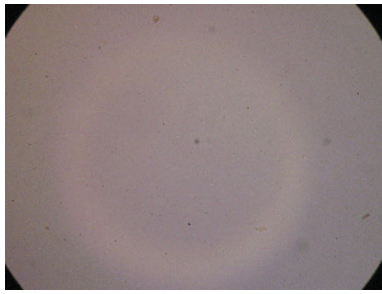
λ_{max}: Relaxationszeitmaximum

H*: prozentuale Häufigkeit bei ca. 100 s (Relaxationszeitspektrum)

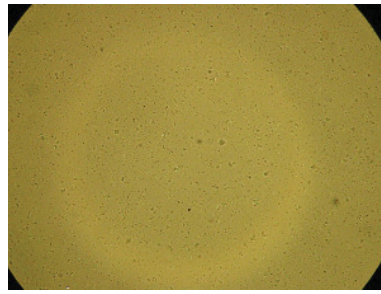
Wie bereits in Absatz 2.2 diskutiert, sind die Löslichkeiten verschiedener Salze in BMIMCl deutlich schlechter als in EMIMAc. Dies hatte auch zur Folge, dass eine Herstellung von Celluloselösungen mit verschiedenen Salzzusätzen zwar möglich war, aber es im Falle des Zusatzes von NaAc bzw. KCl zu einem Ausfall des Salzes in sehr fein verteilter Form und im Falle von LiAc als stäbchenförmige Kristalle erfolgte, was bei Betrachtung der mikroskopischen Aufnahmen sehr deutlich wird.

Eine Ausnahme bildete das Salz LiCl, welches in reinem BMIMCl eine höhere Löslichkeit besitzt als in EMIMAc, und sowohl in Molverhältnissen Cellulose : LiCl von 3:1, 3:2 als auch 3:3 die Herstellung mikroskopisch homogener Celluloselösungen in BMIMCl ohne jegliche Auskristallisation von Salzanteilen gestattete.

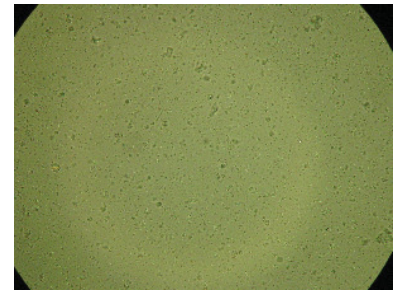
Die nachfolgende Abbildung 18 zeigt die mikroskopischen Aufnahmen der hergestellten Celluloselösungen mit Salzzusatz im Vergleich zur reinen Celluloselösung.



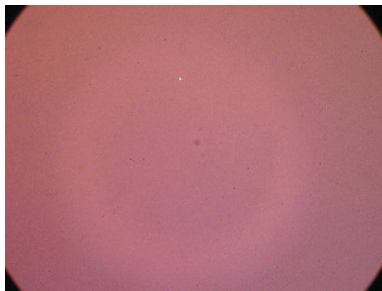
12% S-510 in BMIMCl



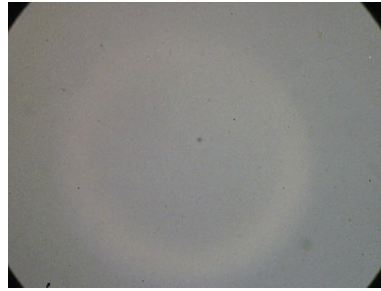
12% S-510 / NaAc (MV: 3:1)



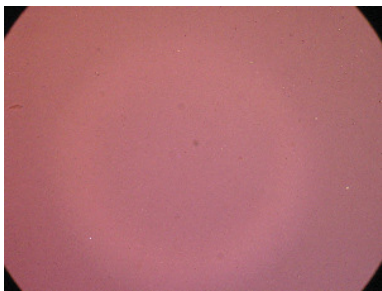
11,8% S-510 / NaAc (MV: 3:2)



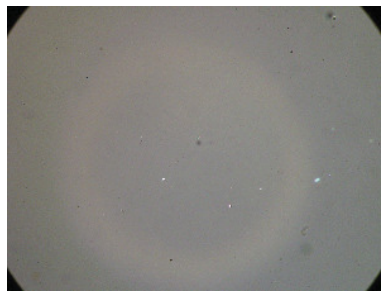
12,1% S-510 / LiCl (MV: 3:1)



12% S-510 / LiCl (MV: 3:1,
pH-Einstellung LiOH)



12% S-510 / LiCl (MV: 3:2)



11,8% S-510 / LiCl (MV: 3:2)



11,7% S-510 / LiCl (MV: 3:3)



11,8% S-510 / KCl (MV: 3:1)



12,2% S-510 / LiAc (MV: 3:1)

Abbildung 18: Mikrobilder hergestellter Cellusolösungen (Hellfeld, polarisiertes Licht, 10x-Objektiv) in BMIMCl

Die Auswertung der ermittelten rheologischen Daten offenbart auch bei den im Lösungsmittel BMIMCl getesteten Salzzusätzen insgesamt eine eher geringfügige Beeinflussung der erreichbaren Lösungszustände. In Abhängigkeit von den Kationen bzw. Anionen des verwendeten Salzes werden jedoch Tendenzen sichtbar, welche dann zu signifikanten Unterschieden im Spinnverhalten bzw. den erreichbaren Fasereigenschaften führten (siehe Absatz 2.4).

Zur Diskussion der rheologischen Eigenschaften der hergestellten Polymerlösungen sind in Tabelle 9 wichtige rheologische Daten aufgeführt, während zur besseren Veranschaulichung in den nachfolgenden Abbildungen 19 bis 22 die Masterkurven und gewichteten

Relaxationszeitspektren nach verwendeten Salzzusätzen mit Acetat- und Chloridanionen getrennt, sowie in den Masterkurven nur die komplexen Viskositäten dargestellt sind. Obwohl die zugesetzten Salze mit Acetatanionen (NaAc und LiAc) im verwendeten BMIMCl in gewissen Anteilen auskristallisieren, erfolgt in Abhängigkeit vom Kation eine unterschiedliche, allerdings geringfügige Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften. Im Falle des NaAc bei einem MV 3:1 liegen die Viskositäts- und Modulkurven ähnlich denen der reinen Celluloselösung, und bei Steigerung des Salzzusatzes (MV 3:2) erfolgte eine Absenkung, während im Falle des LiAc eine Erhöhung der Viskositäts- und Modulwerte beobachtet wird. Die gleiche Abstufung zeigen auch die Relaxationszeitspektren.

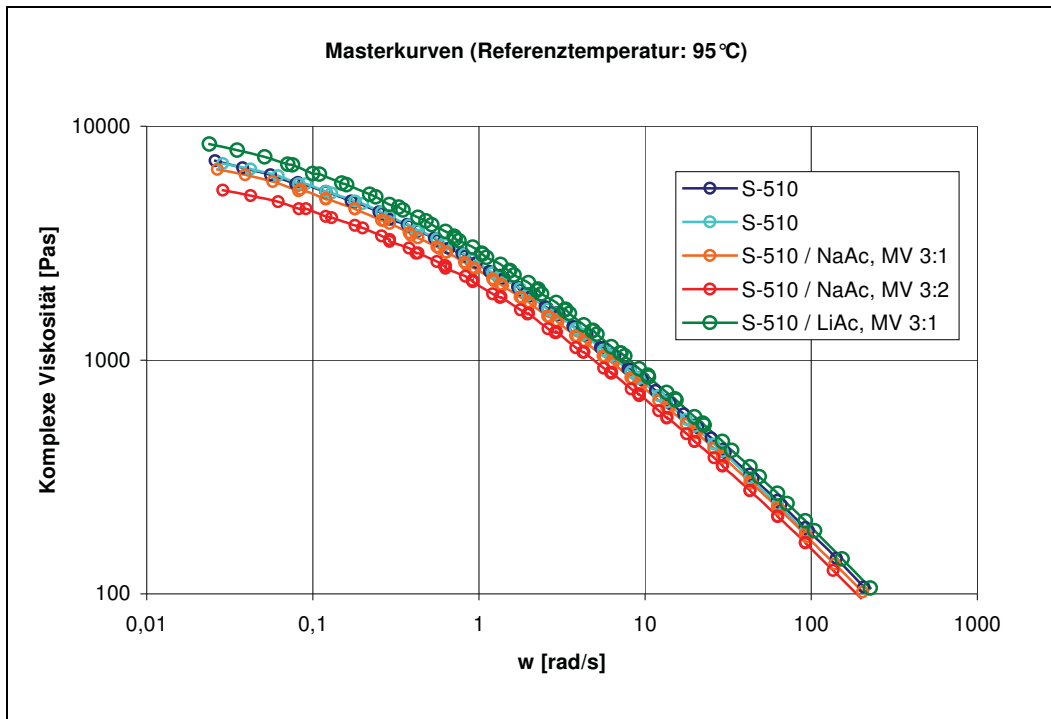


Abbildung 19: Masterkurven (Viskositätskurven) hergestellter Lösungen des Zellstoffes S-510 in BMIMCl mit NaAc und LiAc-Zusätzen

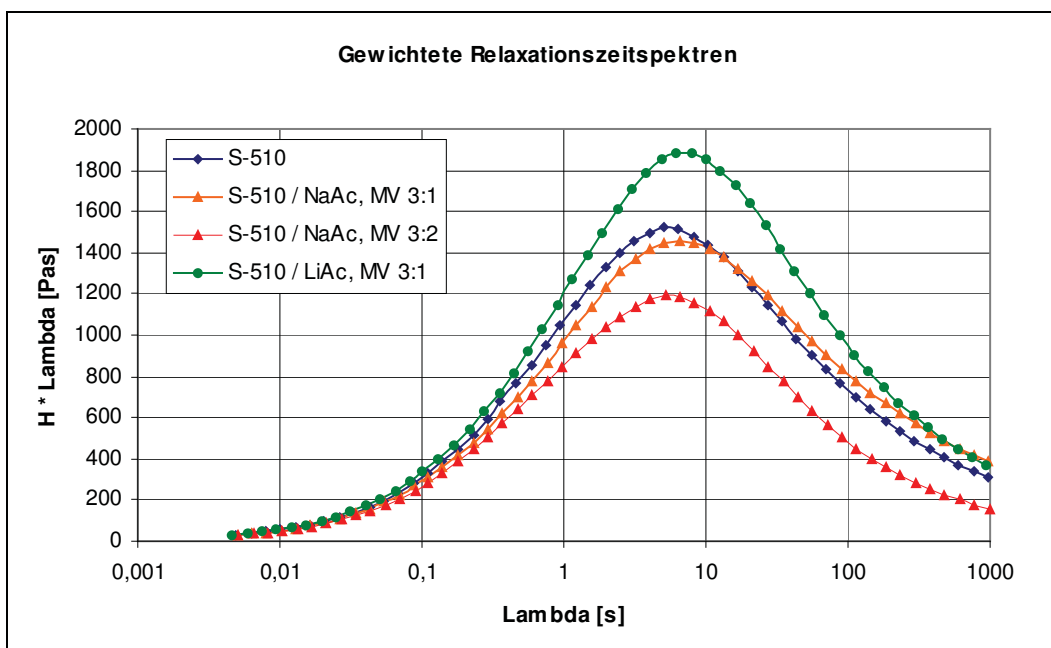


Abbildung 20: Gewichtete Relaxationszeitspektren (Referenztemperatur: 95 °C) hergestellter Lösungen des Zellstoffes S-510 in BMIMCl mit NaAc und LiAc-Zusätzen

Bei Betrachtung der Salzzusätze mit Chlorid-Anionen zu Celluloselösungen in BMIMCl nimmt LiCl offenbar aufgrund seines sehr kleinen Kations eine besondere Stellung ein. Ein Zusatz von KCl (MV: 3:1) führt, auch aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in reinem BMIMCl, zum Auskristallisieren von Salzanteilen bei einer Absenkung der Viskositäts- und Modulkurven der Celluloselösung. Zugewetztes LiCl hingegen wechselwirkt offenbar insbesondere durch die Li-Kationen deutlich mit dem Verhakungsnetzwerk der Cellulose in der Polymerlösung in Abhängigkeit der zugewetzten Salzmenge. Ein Zusatz im MV 3:1 verändert die rheologischen Eigenschaften der Celluloselösung noch unwesentlich, während eine Erhöhung der Li-Ionenkonzentration durch pH-Werteinstellung mit LiOH statt NaOH bereits einen Viskositätsanstieg bewirkt. Ein LiCl-Zusatz im MV 3:2 führt zu einem weiteren Viskositätsanstieg, wobei die Viskositätsfunktionen der beiden aufgeführten Versuche mit gleichem MV eine sehr gute Übereinstimmung der rheologischen Eigenschaften verdeutlichen. Eine weitere Erhöhung des LiCl-Zusatzes (MV 3:3) bewirkt nochmals eine Viskositätssteigerung. Dabei wurden bei allen LiCl-Zusätzen mikroskopisch homogene Polymerlösungen erhalten.

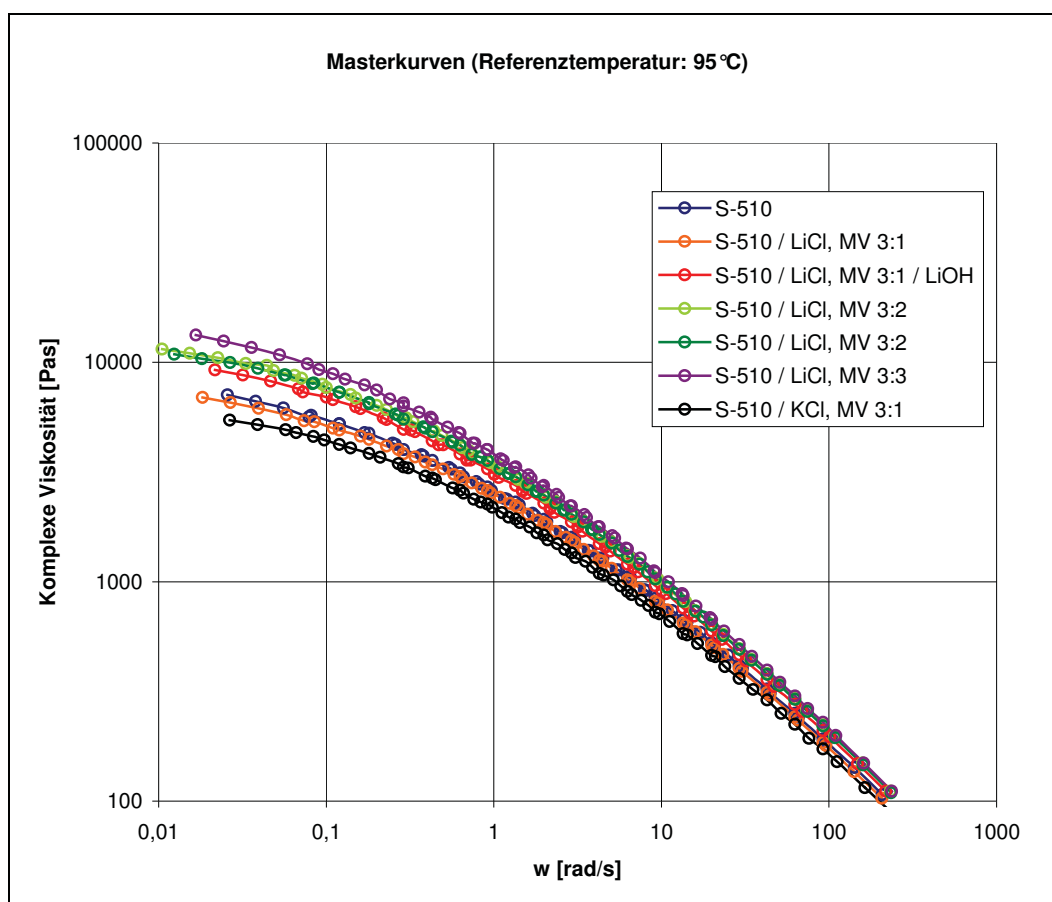


Abbildung 21: Masterkurven (Viskositätskurven) hergestellter Lösungen des Zellstoffes S-510 in BMIMCl mit LiCl und KCl-Zusätzen

Die diskutierte Abstufung wird auch bei der Auswertung der gewichteten Relaxationszeitspektren deutlich. Eine Diskussion der veränderten Lösungseigenschaften auf die Verformung zu Cellulosefasern und daraus resultierende Fasereigenschaften erfolgt in Absatz 2.4.

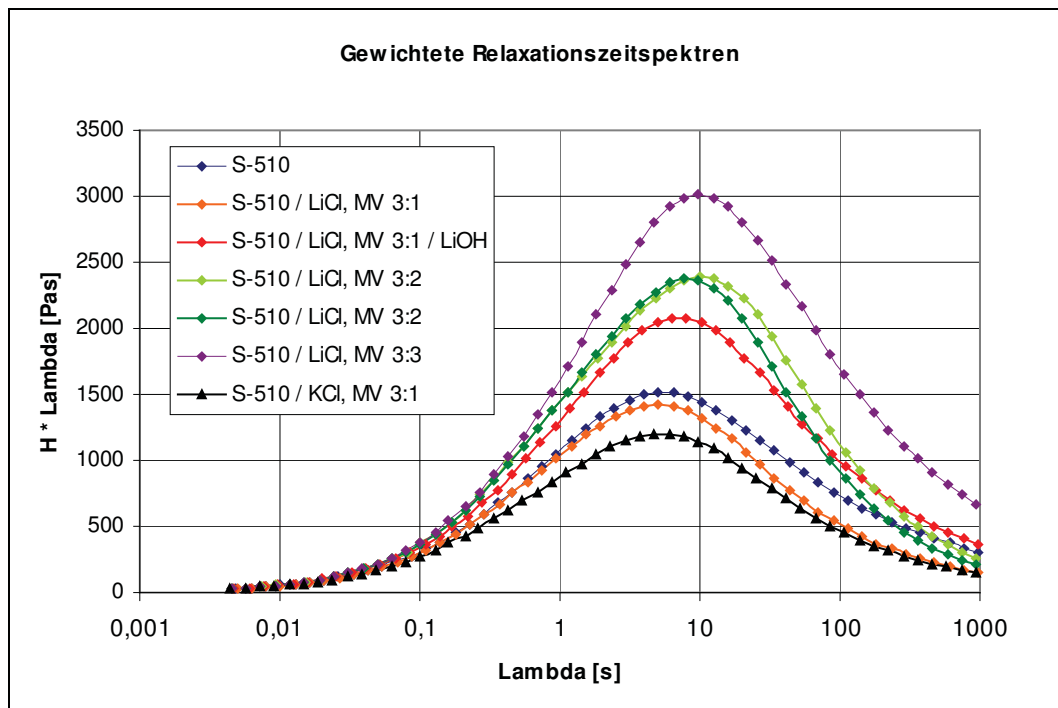


Abbildung 22: Gewichtete Relaxationszeitspektren (Referenztemperatur: 95 °C) hergestellter Lösungen des Zellstoffes S-510 in BMIMCl mit LiCl und KCl-Zusätzen

2.3.5 Einfluss von Salzen auf den Lösezustand von ionischen Cellulosederivaten

Insbesondere für vergleichende Untersuchungen zum Seidenfibroin, an welchem ebenfalls natürliche ionische Ladungsträger direkt gebunden sind, ist es von Interesse, den Einfluss bestimmter Salze auf den Lösungszustand von Polymeren mit ionisch geladenen Gruppen im allgemeinen zu untersuchen. Bei der Untersuchung von Cellulosederivaten können zudem direkt Veränderungen zum Ausgangspolymer auf die chemische Modifikation zurückgeführt werden und so spezifisch Modifikationen zur Verarbeitungs- und Eigenschaftssteuerung vorgenommen werden.

2.3.5.1 Untersuchungen zum Einfluss der Substituentenverteilung

Dass Cellulosederivate signifikant andere Überstrukturen besitzen als das Ausgangspolymer, zeigt schon das veränderte Löslichkeitsverhalten. So sind Carboxymethylcellulosen ab einem initialen durchschnittlichen Substitutionsgrad (DS) in Wasser löslich. Offenbar bewirkt die zusätzliche Funktionalität eine Störung des intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungssystems, so dass die Zugänglichkeit und Solvation der einzelnen Polymersegmente besser als im nichtderivatisiertem Zustand ermöglicht wird. Einen deutlichen Einfluss auf das Löslichkeitsverhalten hat neben dem DS die Verteilung der funktionellen Gruppen entlang der polymeren Kette. Diese kann statistisch erfolgen beziehungsweise nichtstatistisch, was im Extremfall einem blockartigen Substitutionsmuster entspricht. Bekannt ist, dass Salze höherer Wertigkeit wie beispielsweise Ca^{2+} oder Al^{3+} verbrückend wirken und dadurch in der Lage sind, ein dreidimensionales Netzwerk mit anionischen Polyelektrolyten wie Carboxymethylcellulose^{29,30} auszubilden. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist das als Geliermittel und Überzug verwendete Ca-Alginat³¹. Weniger bekannt ist, dass wie in den durchgeführten Untersuchungen von verschiedenen stark substituierten Na-CMC gezeigt werden konnte, ebenfalls einwertige Salze einen erheblichen Einfluss auf die Viskosität haben.

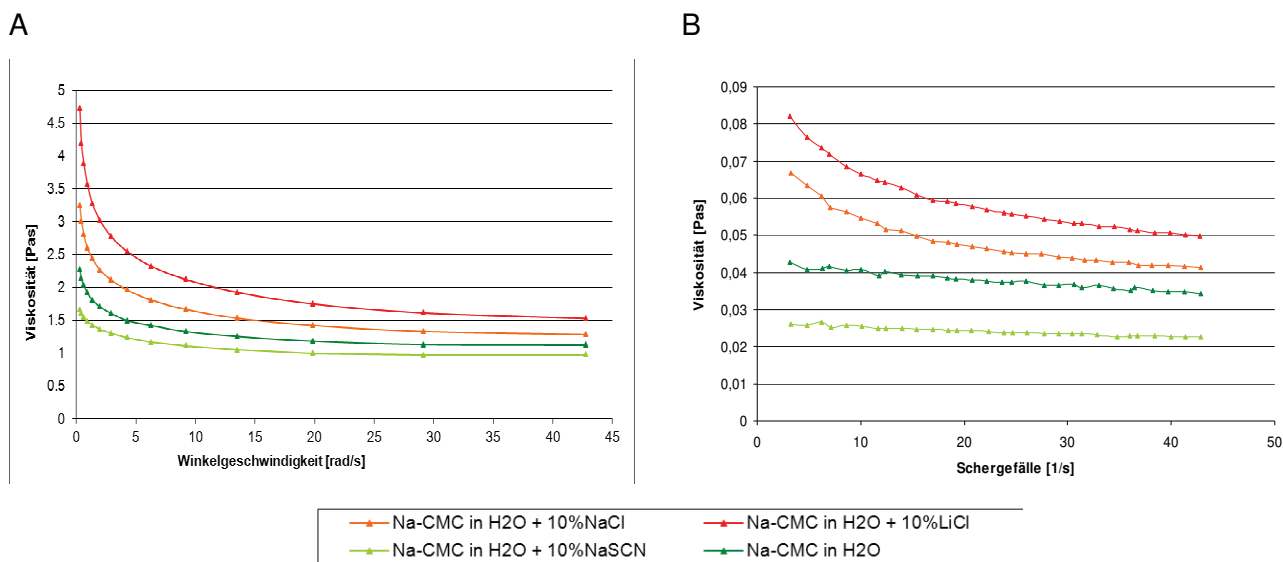


Abbildung 23: Viskosität in Abhängigkeit der A: Winkelgeschwindigkeit einer 3%igen Lösung in Wasser von Na-CMC (Sigma Aldrich, Mw: 250k, DS = 1,0) bzw. B: dem Schergefälle einer Na-CMC mit nichtstatistisch verteilten Substituenten aus C-454 mit einem DS von 1,7 bei 30 °C

Dabei ist es jedoch nicht erheblich, welches Substitutionsmuster vorliegt. Wie anhand des Zusatzes von NaCl, LiCl und NaSCN zu 3%igen Na-CMC Lösungen zu sehen, hat ebenso das Anion des Salzes einen Einfluss. Während Cl⁻ zu einer Viskositätserhöhung führt, senkt, entsprechend den destrukturierenden Eigenschaften, denen es bei Proteinen anhand der Hofmeisterreihe zugeschrieben wird, SCN⁻ die Viskosität beispielsweise einer 3% igen Na-CMC mit einem DS von 1,0 (A: statistisch verteilte Substituenten) und einer 3%igen Lösung einer Na-CMC mit einem DS von 1,5 (B: nicht-statistisch verteilte Substituenten). Zusätzliche Na- bzw. in noch größerem Ausmaß Li-Ionen wirken hingegen viskositätserhöhend und ein entsprechend größerer Scherverdünnungseffekt tritt ein. Die unterschiedlichen Viskositätsniveaus der beiden Proben selbst sind aufgrund der verschiedenen Einflüsse wie dem Molekulargewicht (für die Derivate nicht bekannt), des Substitutionsgrades und des Substititonsmusters am Beispiel jedoch nicht direkt diskutierbar.

Im Normalfall werden durch einen Salzzusatz bei Polyelektrolyten die Wasserstoffbrückenbindungen gestört und die relative Viskosität nimmt ab. Eine Zunahme der Viskosität nach einem Salzzusatz von NaCl wurde bisher jedoch beispielsweise bei hydrophob modifizierter Carboxymethylcellulose festgestellt³². Vermutet wurde, dass durch die Störung der Wasserstoffbrückenbindungen die hydrophoben Wechselwirkungen begünstigt werden. Ein Vergleich zur nicht hydrophob modifizierten CMC fehlt jedoch.

Sehr interessant in diesem Zusammenhang sind die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen an einer Na-CMC mit einem relativ hohen DS von 1,9 (Abb. 24).

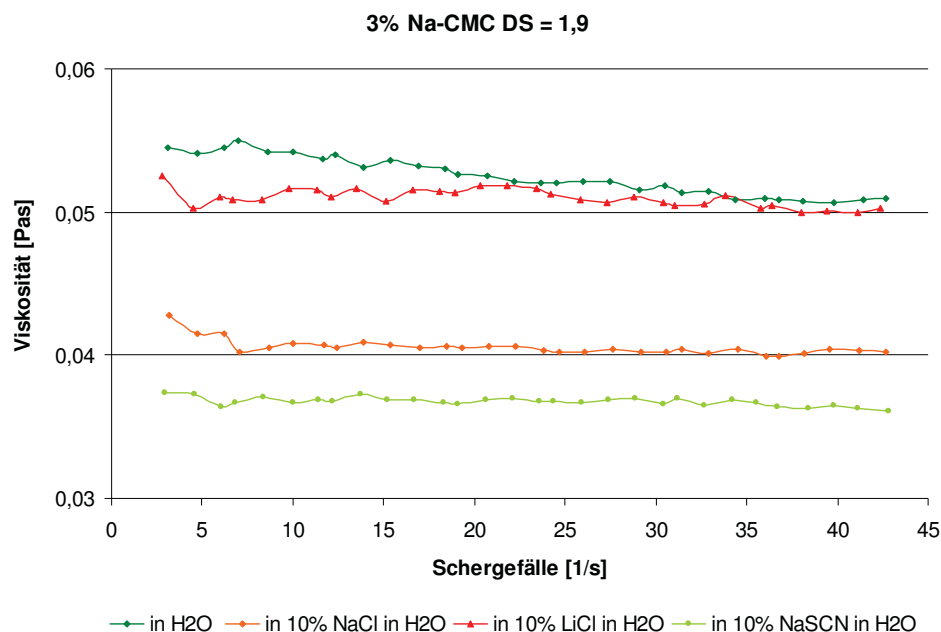


Abbildung 24: Viskosität in Abhängigkeit von dem Schergefälle einer Na-CMC mit nichtstatistisch verteilten Substituenten aus E-1116 mit einem DS von 1,9

Leider stand für diesen Substitutionsgradbereich nur eine nicht-statistisch modifizierte CMC zur Verfügung. Die Abhängigkeit der Viskosität einer 3%igen Lösung dieser Probe in Wasser ist jedoch im Vergleich zu den weniger stark substituierten Proben auch deutlich weniger stark ausgeprägt. Im Gegensatz zu den vorhergehend diskutierten Proben senkt jeglicher Salzzusatz unabhängig davon, welche Ionen beteiligt sind, die Viskosität der Lösung herab. Offensichtlich ist ein viskositätserhöhender Effekt, ähnlich wie bei der Temperaturabhängigkeit des Salzeffektes beim PVA (siehe 2.3.2), nur dann möglich, wenn schon zuvor relativ starke Polymer-Polymer-Wechselwirkungen vorherrschen.

2.3.5.2 Salzeinfluss auf geringfügig kationisch bzw. anionisch modifizierte Proben von S-510

Unter Verwendung der Zellstoffprobe S-510 wurden kationisch (S-510-KM) und anionisch (S-510-AM) modifizierte Derivate mit sehr niedrigem Substitutionsgrad (DS) hergestellt, welche im Vergleich zum Ausgangszellstoff im Lösemittel BMIMCl gelöst sowie zu Fasern verformt wurden. Der Einfluss von LiCl auf die Lösezustände der Cellulosederivate in BMIMCl wurde untersucht.

Tabelle 10 enthält die analytischen Daten der verwendeten Derivate. Neben der Kationen- und Anionenbestimmung zur Ermittlung des DS wurde auch mittels Cuoxam-Methode der DP analog zum Ausgangszellstoff bestimmt. Dies macht einen Vergleich, auch der ausgefallten Proben nach dem Löseprozess mit den unmodifizierten Zellstoffproben möglich, da aufgrund des geringen DS die Beeinflussung und damit der Fehler bei der kapillarviskosimetrischen Bestimmung des Derivates gering sein sollte.

Tabelle 10: Analytische Daten der eingesetzten Cellulosederivate

Probe	Kationen [mmol/g]	Anionen [mmol/g]	DS	DP
S-510-KM	0,076		0,01	467
S-510-AM		0,302	0,05	379

Der deutlich geringere DP der anionisch modifizierten Probe ist in einem DP-Abbau durch die bei der Derivatisierung genutzten Bedingungen begründet, und wurde in einer Blindprobe durch

Behandlung des Zellstoffes unter Derivatisierungsbedingungen, aber ohne Reagenzzusatz, überprüft. Der DP dieser Blindprobe (underivatisierter Zellstoff) lag bei 345.

Im Falle der kationisch modifizierten Probe S-510-KM erfolgte durch die Derivatisierung kein signifikanter Molmasseabbau, was einerseits durch den ermittelten Cuoxam-DP und andererseits durch Bestimmung der Molmasseverteilungen durch GPC-Untersuchungen belegt wurde. Tabelle 11 enthält die aus den GPC-Untersuchungen ermittelten Daten im Vergleich zum Ausgangszellstoff S-510, während die Molmasseverteilungen in Abb. 25 graphisch dargestellt sind. Trotz der detektierten leichten Verschiebung zu höheren Molmassen wird die Molmassenverteilung der Probe S-510-KM im wesentlichen als vergleichbar zu der des Ausgangszellstoffes S-510 betrachtet. Zwar erfolgt durch die Derivatisierung eine leichte Erhöhung der Molmassen, diese sollte sich aber aufgrund des niedrigen DS nur in geringem Ausmaß auf die Molmasseverteilung auswirken. Stattdessen sollte die Verschiebung zu gewissen Teilen in der Verwendung der Brechungsindexinkremente für reine Cellulose bei der Auswertung begründet sein.

Tabelle 11: GPC-Daten von S-510-KM im Vergleich zum Ausgangszellstoff S-510

Probe	M_w	DP_{Mw}	M_n	DP_{Mn}	M_w/M_n
S-510	169248	1045	54199	335	3,1
S-510-KM	226813	1400	72694	449	3,1

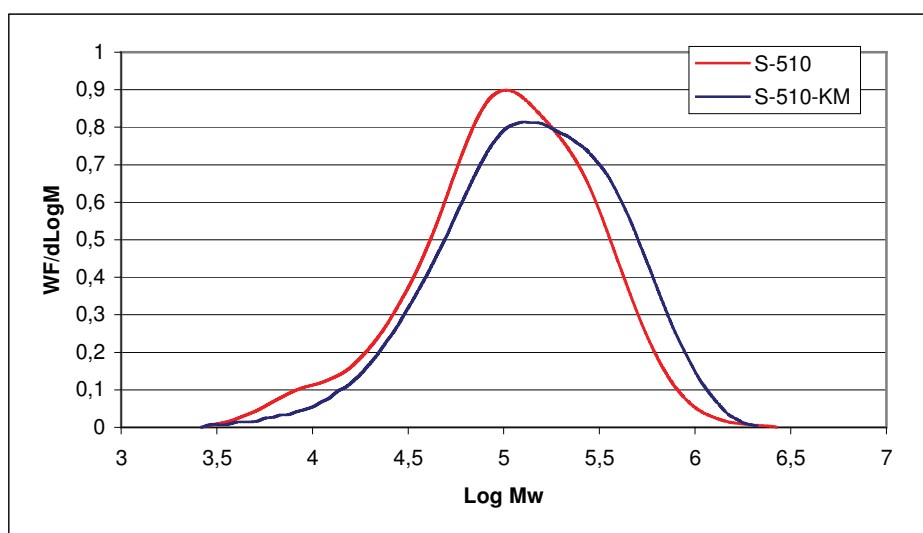


Abbildung 25: Molmasseverteilungen S-510 und S-510-KM

GPC-Untersuchungen der anionisch modifizierten Probe S-510-AM waren nicht möglich, da die Probe keine ausreichende Löslichkeit im für die GPC verwendeten Lösungsmittel DMAc/LiCl besaß.

Sowohl die kationisch als auch die anionisch modifizierte Zellstoffprobe wurden mit einem Polymergehalt von 12% in BMIMCl gelöst sowie jeweils unter Zusatz von LiCl im MV von 3:2 (bezogen auf Cellulose). Die analytischen Daten der Polymerlösungen sind in Tab. 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Celluloselösungen unter Verwendung des Zellstoffes S-510 und daraus hergestellter Derivate in BMIMCl mit Salzzusatz

Probe	Salz / MV	c _{Cell} [%]	DP _L	η_0 (85 °C) [Pas]	cross over		G* [Pa]	U η	λ_{\max} [s]	H*
					ω [rad/s]	G' [Pa]				
S-510	Ohne	12,0	464	16760	3,20	3437	20200	4,4	5,1	46
S-510-KM	Ohne	11,9	471	12400	3,92	2931	17100	4,8	5,6	36
S-510-AM	Ohne	11,8	368	3325	17,2	3897	13400	4,0	0,7	3
S-510	LiCl / 3:2	12,0	471	28640	2,20	3683	24000	4,7	9,9	44
S-510-KM	LiCl / 3:2	11,7	458	21840	2,60	3229	21100	4,5	7,5	38
S-510-AM	LiCl / 3:2	11,6	371	10310	6,13	3733	19200	4,1	2,2	7

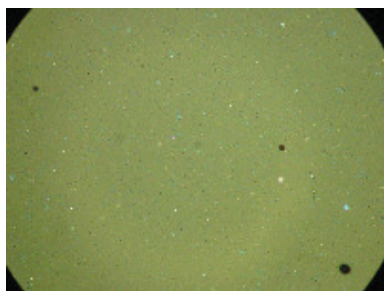
Die in Abb. 26 aufgeführten Mikrobilder zeigen, dass unter Verwendung von S-510-KM sowohl ohne als auch mit Zusatz von LiCl (MV: 3:3) Polymerlösungen erhalten wurden, welche lediglich wenige, äußerst kleine ungelöste Partikel enthielten. Im Falle der Probe S-510-AM wurde bereits ohne LiCl-Zusatz eine Polymerlösung mit relativ hohem Restpartikelgehalt erhalten. Ein Zusatz von LiCl im MV 3:2 führte zu einer weiteren signifikanten Verschlechterung des Lösungszustandes mit einer Vielzahl enthaltener Faserbruchstücke.



11,9% S-510-KM



11,7% S-510-KM / LiCl (MV: 3:2)



11,8% S-510-AM



11,6% S-510-AM / LiCl (MV: 3:2)

Abbildung 26: Mikrobilder unter Verwendung von S-510-KM und S-510-AM hergestellter Polymerlösungen (Hellfeld, polarisiertes Licht, 10x-Objektiv) in BMIMCl

Die Ergebnisse der rheologischen Charakterisierung der Lösung unter Verwendung von S-510-KM zeigen, dass eine Absenkung der Viskositäten sowie Modulkurven im Vergleich zur Lösung des unmodifizierten Ausgangszellstoffes erfolgt. Dies sollte in einer Schwächung des Wasserstoffbrückenbindungssystems der Cellulose durch die Derivatisierung begründet sein. So wurde auch im Falle von Celluloseacetaten mit zunehmendem DS eine starke Abnahme der Lösungsviskositäten von Spinnlösungen in BMIMCl beobachtet.³³ Im Falle der aus S-510-AM hergestellten Polymerlösung sind die rheologischen Eigenschaften zusätzlich in dem starken DP-Abbau der Probe begründet.

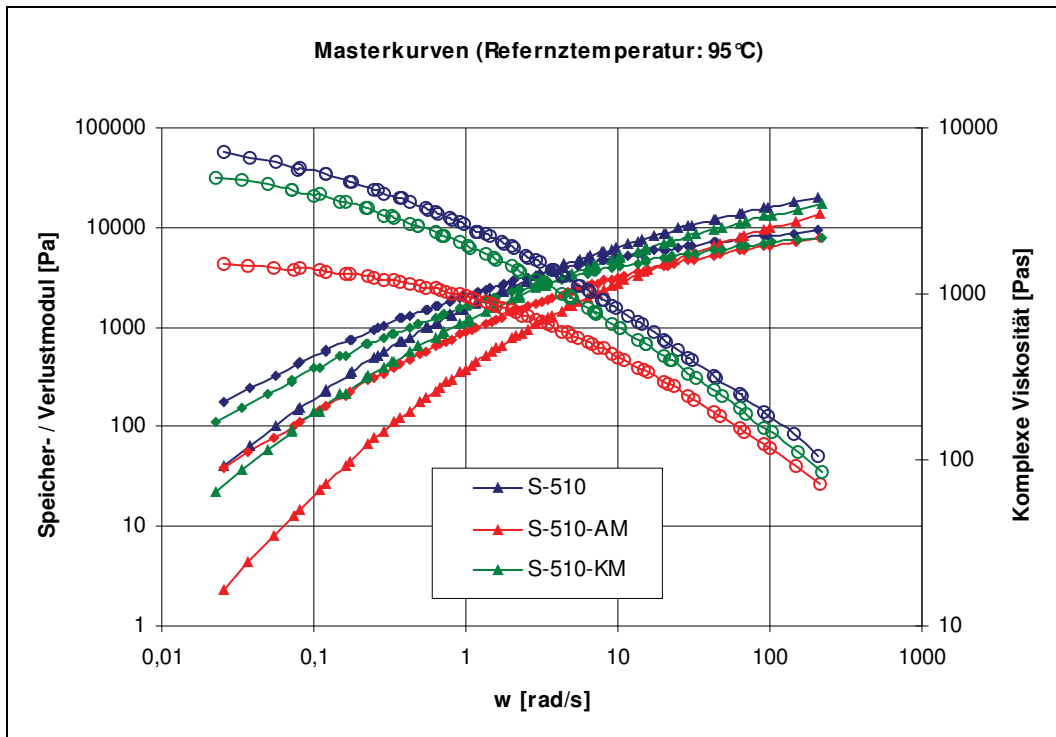


Abbildung 27: Masterkurven ca. 12%iger Lösungen von S-510-KM und S-510-AM im Vergleich zu S-510
 Dreiecke: Speichermoduli
 Vierecke: Verlustmoduli
 Offene Ringe: komplexe Viskositäten

Der Zusatz von LiCl bei der Polymerlösungsherstellung führte sowohl bei der kationisch als auch bei der anionisch modifizierten Celluloseprobe zu einer Erhöhung der Lösungsviskositäten, wie auch bei der unmodifizierten Ausgangsprobe S-510.

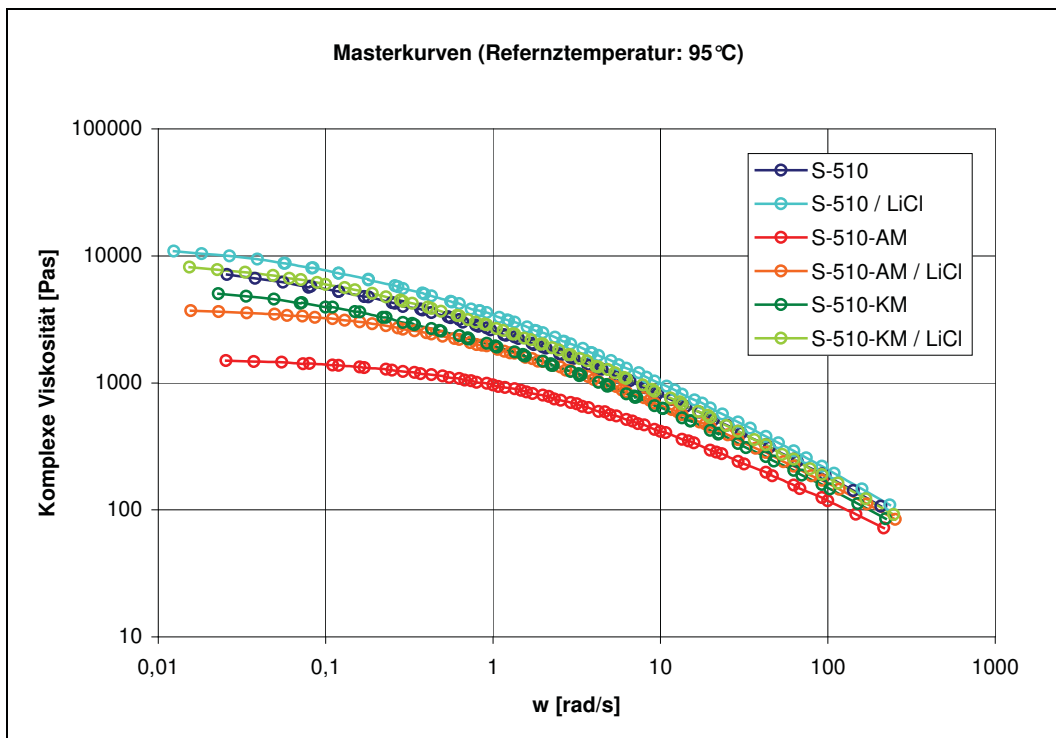


Abbildung 28: Masterkurven (Viskositätskurven) von S-510-KM, S-510-AM und S-510 mit und ohne LiCl-Zusatz

Die gewichteten Relaxationszeitspektren der Cellulosederivatlösungen (Abb. 29) zeigen wie auch im Falle der Lösung unter Verwendung des Ausgangszellstoffes S-510 eine Verschiebung der Relaxationszeitmaxima durch den LiCl-Zusatz zu höheren Relaxationszeiten.

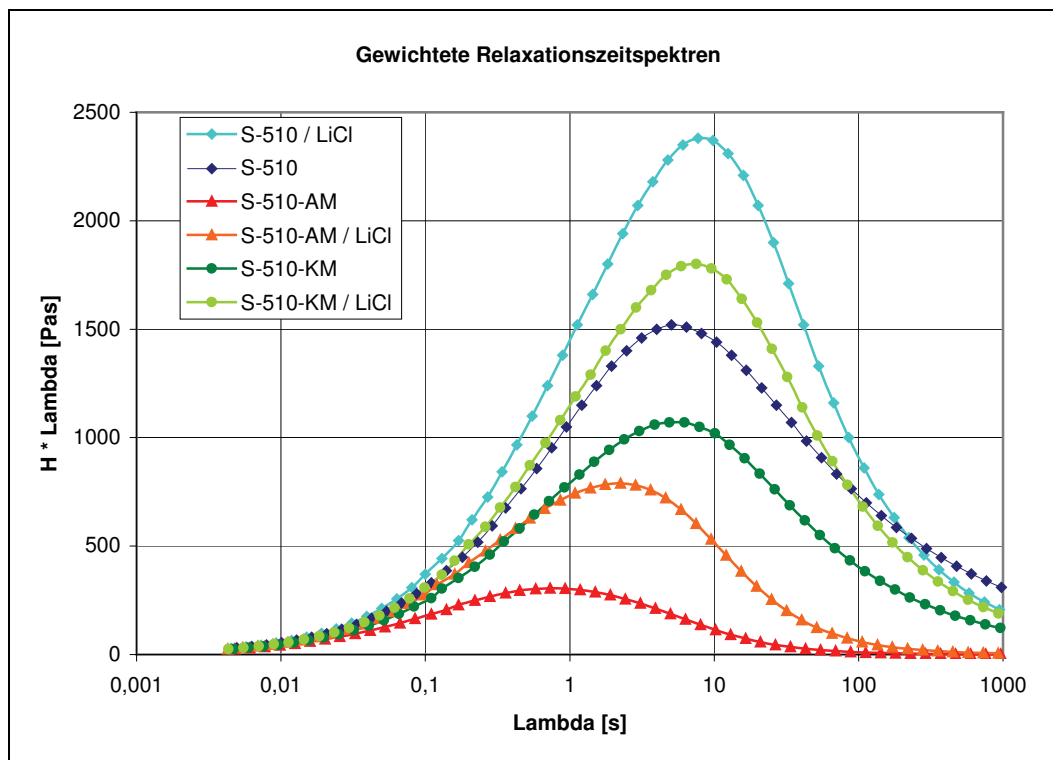


Abbildung 29: Gewichtete Relaxationszeitspektren von S-510, S-510-KM und S-510-AM in BMIMCl mit und ohne LiCl-Zusatz (MV: 3:2)

Durch den geringen Derivatisierungsgrad der untersuchten Proben sind die Polymer-Polymer-Wechselwirkungen dieser Cellulosederivate offenbar denen reiner Cellusolösungen noch sehr ähnlich, sodass die untersuchten Salzzusätze sich vergleichbar denen der reinen Cellusolösungen verhalten, und ähnlich der vorher betrachteten Cellulosederivatlösungen in Wasser im mittleren DS-Bereich viskositätserhöhend wirken.

2.4. Untersuchungen zur Ausbildung von Formkörpern der Polymere

In Abhängigkeit von den untersuchten Polymeren, Lösemitteln und Polymerkonzentrationen wurden unterschiedliche Verformungs- und Nachbehandlungstechniken zur Herstellung von Polymerformkörpern untersucht. So wurden PVA- und Naturseidefolien beispielsweise durch Raket- und Gießtechniken hergestellt. Die Faserherstellung (Cellulose und Cellulosederivate, Seidenfibroin) erfolgte durch Trocken-Nass-Spinntechniken, wobei insbesondere im Falle der Naturseidefasern auch spezielle Nachbehandlungstechniken unter Salzzusatz getestet wurden.

2.4.1 Verformung von PVA-Lösungen

Aufgrund der für die einzelnen Polymere spezifischen unterschiedlichen Wechselwirkungen, die zur Regeneration bzw. Restrukturierung des gelösten Polymers notwendig sind, ergeben sich prinzipiell auch unterschiedliche Regenerationsbedingungen. So ist es beispielsweise üblich, Celluloseformkörper aus Direktlösemitteln wie NMMO, DMAc/LiCl oder ionischen Flüssigkeiten mit Wasser bzw. Lösungsmittel-Wasser-Mischungen zu regenerieren. Bei Seide ist dies hingegen nur möglich, wenn die Lösungen entsprechend hoch konzentriert sind, so dass bereits wichtige intermolekulare Bindungsstellen existieren. Der verwendete PVA ist jedoch gänzlich wasserlöslich und kann damit nicht mithilfe von Wasser gefällt werden. Wie bereits

beschrieben, sind bei PVA Einflüsse von verschiedenen Salzen auf den Kristallisationsgrad und damit auf die mechanischen Eigenschaften der Formkörper bekannt. Allgemein werden in wässrigen Spinnprozessen hochkonzentrierte Sulfatsalze genutzt, um eine Fällung und damit eine Regenerierung des PVA zu ermöglichen.³⁴ Die dazu notwendige hohe Konzentration (~40%) an dem üblicherweise verwendeten Na_2SO_4 wird erreicht, indem das Fällbad entsprechend auf 40-50 °C temperiert wird.

Der Salzeinfluss auf die Restrukturierung von PVA wurde zum einen anhand von Gießfolien untersucht. Diese wurden aus den Lösungen hergestellt, in denen PVA gemeinsam mit einem Salz in Wasser gelöst wurde. Die Regeneration erfolgte durch einen ersten Trocknungsschritt bei Raumtemperatur und anschließende Temperierung für 2h bei 50 °C.

Zum anderen wurden Filme aus den Lösungen gerakelt und mithilfe von Aceton gefällt. Im Folgenden diskutiert werden aus wässrigen salzhaltigen Lösungen ausgegossene Filme sowie als gerakelte Varianten Folien aus Lösungen von PVA in DMAc. Dabei ist anzumerken, dass auch die thermische Vorbehandlung und der Wassergehalt der Filme einen erheblichen Einfluss auf den Kristallisationsgrad haben und daher nur Filme mit ähnlicher Vorbehandlungshistorie verglichen werden können. Aussagen zur Verbesserung der Regenerationsfähigkeit können über die Auswertung von IR-Spektren der Filme getroffen werden. Dabei ist die relative Intensität der Bande bei 1141 cm^{-1} ein Maß für den Kristallisationsgrad des regenerierten Polymers.³⁵ Zur Berechnung des Verhältnisses wurde die C-O-Streckschwingung bei 1087 cm^{-1} ausgewählt.

Vergleicht man die Gießfolien aus Lösungen von PVA, die aus wässrigen Lösungen mit jeweils einem 1%igen Zusatz eines Salzes erhalten wurden, so stellt man deutliche Unterschiede im Verhältnis der für den Kristallisationsgrad aussagekräftigen IR-Banden fest (Abb. 30).

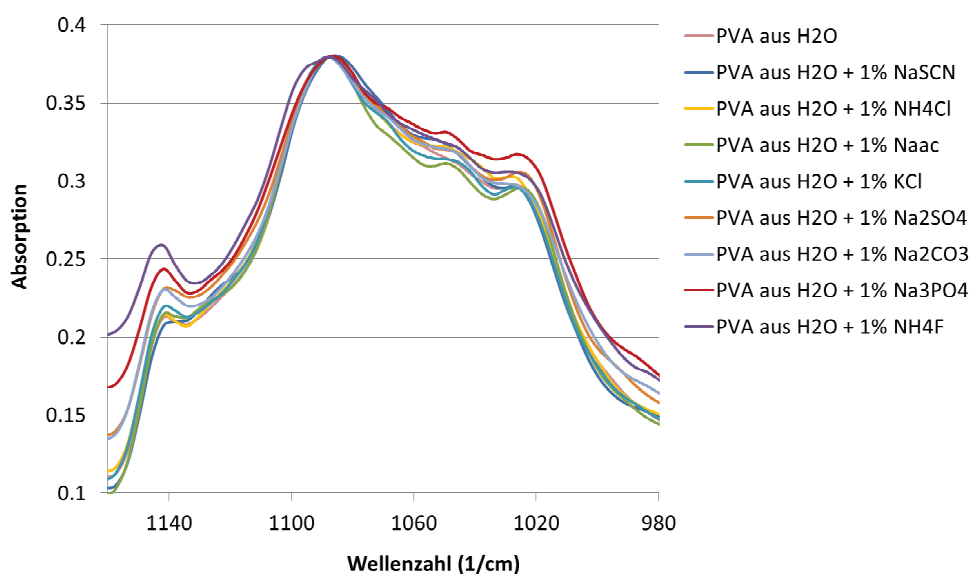


Abbildung 30: IR-Spektren der PVA-Gießfolien aus Lösungen mit einem 1%igen Salzzusatz im relevanten Bereich

Besser veranschaulicht werden die Unterschiede nochmals über den graphischen Vergleich der Verhältnisse der Banden 1141 und 1081 cm^{-1} (Abb. 31).

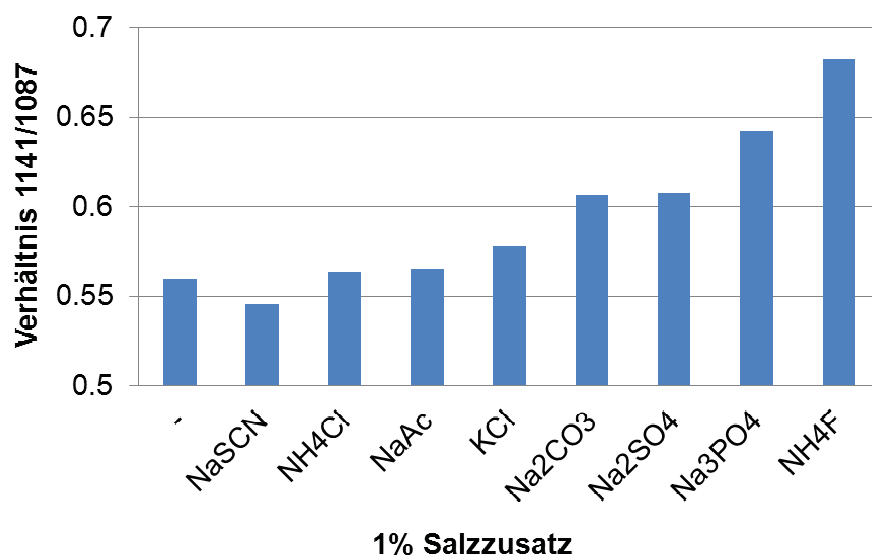
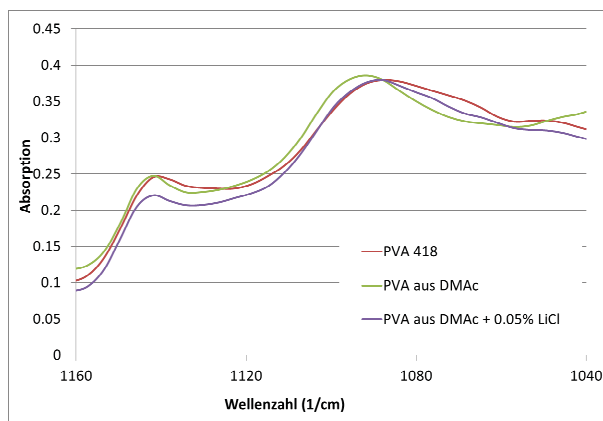


Abbildung 31: Graphischer Vergleich der Verhältnisse der Banden 1141 zu 1081 cm^{-1} der IR-Spektren der PVA-Gießfolien aus Lösungen mit einem 1%igen Salzzusatz

Demnach nimmt die Ordnung bzw. der Kristallisationsgrad für die Anionen von $\text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{COO}^- < \text{CO}_3^{2-} = \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-} < \text{F}^-$ und für die Kationen mit $\text{NH}_4^+ < \text{K}^+$ zu. Interessanterweise entspricht diese Reihenfolge der von Hofmeister aufgestellten Serie zur Einteilung von Salzen für die Protein-Re- oder auch De-Naturierung. In den untersuchten Beispielen wirkt im Vergleich zu reinem Wasser einzig NaSCN destruktierend. In der Literatur wird ebenfalls für LiCl und NaCl eine strukturierende Wirkung bei ähnlicher Methodik beschrieben.³⁶

Demgegenüber findet man für das entsprechende System in DMAc eine destrukturierende Wirkung von LiCl, wie anhand der Auswertung in Abb. 32 zu sehen ist.



	1087	1141	1141/ 1087
PVA 418	0.38	0.25	0.65
PVA aus DMAc	0.38	0.25	0.65
PVA aus DMAc + 0.05% LiCl	0.38	0.22	0.58

Abbildung 32: IR-Spektren der PVA-Gießfolien aus DMAc-Lösungen mit und ohne 0,05%igem Zusatz von LiCl im relevanten Bereich im Vergleich mit dem Ausgangs-Polymer

Dies würde mit den Ergebnissen der rheologischen Charakterisierung korrelieren. Folien mit höheren LiCl-Gehalten konnten jedoch nicht genügend gut mit Aceton gefällt werden und waren zudem sehr hygroskopisch. Ursächlich für eine Verschlechterung des Regenerationsvermögens kann demnach ebenso das hygroskopische Verhalten der LiCl-haltigen Filme sein.

2.4.2 Verformung von Seidenfibroinlösungen

Anhand von Spinnexperimenten an einer Kleinstkolbenspinnanlage (siehe experimenteller Teil) wurde das Regenerationsverhalten von Seidenfibroinlösungen unter anderem aus EMIMAc mit und ohne Salzzusätzen beim Verspinnen zu Fäden untersucht. Dabei wurden verschiedene Koagulationsmedien wie beispielsweise Wasser, Alkohole oder wässrige Salzlösungen getestet. Trotz zahlreicher Untersuchungen erwies sich als günstigstes Fällmedium zur Fadenbildung Methanol. Aus Lösungen von Seidenfibroin in H_2O , die ebenfalls untersucht wurden, konnten zwar mithilfe der entsprechenden restrukturierenden Salzlösungen Fäden erhalten werden, diese erwiesen sich jedoch als relativ labil und es konnten aufgrund des klebrigen Charakters keine Proben für die Faserprüfung bereitgestellt werden. Eventuell kann eine deutliche Verlängerung der Verweilzeit der Fäden im Fällbad zielführend sein. Untersucht wurden in diesem Zusammenhang $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na-Polyphosphat $(\text{NaPO}_3)_n$ und NH_4F als jeweils 35%ige Lösungen. Zur Strukturaufklärung des Einflusses von Salzen wurden daher Filme von Seidenfibroin gerakelt und das Polymer mit dem entsprechenden Fällmedium regeneriert. Insbesondere für das Studium der Sekundärstruktur von Proteinen stellt die IR-Spektroskopie eine hervorragende Methode dar. So konnten konformative Änderungen in den Filmen bei der Proteinfaltung direkt über die Amid-I-Bande, die primär durch die $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingung der sekundären Amidgruppe verursacht wird und im Spektrum zwischen 1610 und 1700 cm^{-1} auftritt, qualitativ und quantitativ ausgewertet werden.³⁷ In Abbildung 33 sind zum Vergleich die typischen IR-Spektren (siehe auch Sachbericht Löse- und Fällstrukturen von nativen Polymeren in ionischen Fluiden VF 071002) von nativem Seidenfibroin (1), von einem in EMIMAc gelöstem Seidenfibroin (2), aus einer Lösung in EMIMAc mit Methanol regeneriertem Seidenfibroin (3) und einem Film aus einer wässrigen Lösung (4) nochmals zur Veranschaulichung mit dargestellt.

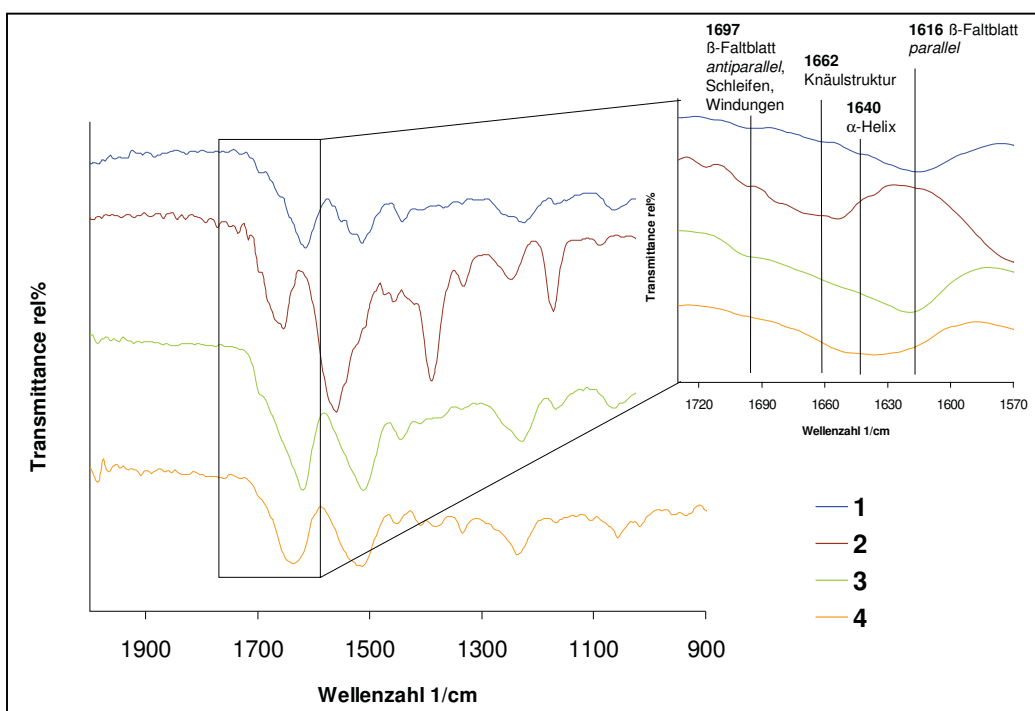


Abbildung 33: IR-Spektren mit detaillierter Lage der Amid-I-Bande von Seidenfibroin²⁵

- 1: natürlicher Zustand
- 2: gelöst in EMIMAc
- 3: mit MeOH regenerierte Faser aus einer 30%igen Lösung in EMIMAc
- 4: Film aus einer Lösung aus H_2O

Im nativen Zustand (1) bildet Fibroin zum größten Teil eine parallele β -Faltblatt-Struktur aus. Die Schwingung bei 1616 cm^{-1} kann dieser Struktur zugeordnet werden. Daneben sind zu geringeren Anteilen auch alle weiteren Strukturtypen wie die Knäuelstruktur (1662 cm^{-1}), die α -Helix (1640 cm^{-1}) und Unterstrukturen wie Schleifen, Wenden usw. bei 1697 cm^{-1} schon im nativen Zustand zu erkennen. Wie ebenfalls festgestellt wurde, gelingt es mit MeOH, die Fasern nach dem IR strukturell nahezu vollständig aus einer 30%igen Lösung von Seidenfibroin (NS) in EMIMAc zu regenerieren. Gleiches gilt für den mit MeOH regenerierten Seidenfibroinfilm aus einer 30%igen Lösung in BMIMAc (Abb. 34). Große Unterschiede findet man demgegenüber für Filme aus wässrigen Lösungen, die mit hochkonzentrierten Salzlösungen regeneriert bzw. behandelt und getrocknet wurden. Einen hohen Anteil an Beta-Struktur findet man bei $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na-Polyphosphat $(\text{NaPO}_3)_n$ und NH_4F , während sich bei der Behandlung mit Na_2CO_3 und K_3PO_4 relativ hohe alpha-Helix-Anteile im regenerierten Film ausbilden. Zu bedenken gilt, dass nur Salzlösungen untersucht werden konnten, bei denen eine Fällung des Polymers initiiert wurde. Lösende, destrukturierende Salze bei denen überwiegend eher ungeordnete bzw. Knäuelstrukturen sichtbar werden würden, sind nicht enthalten.

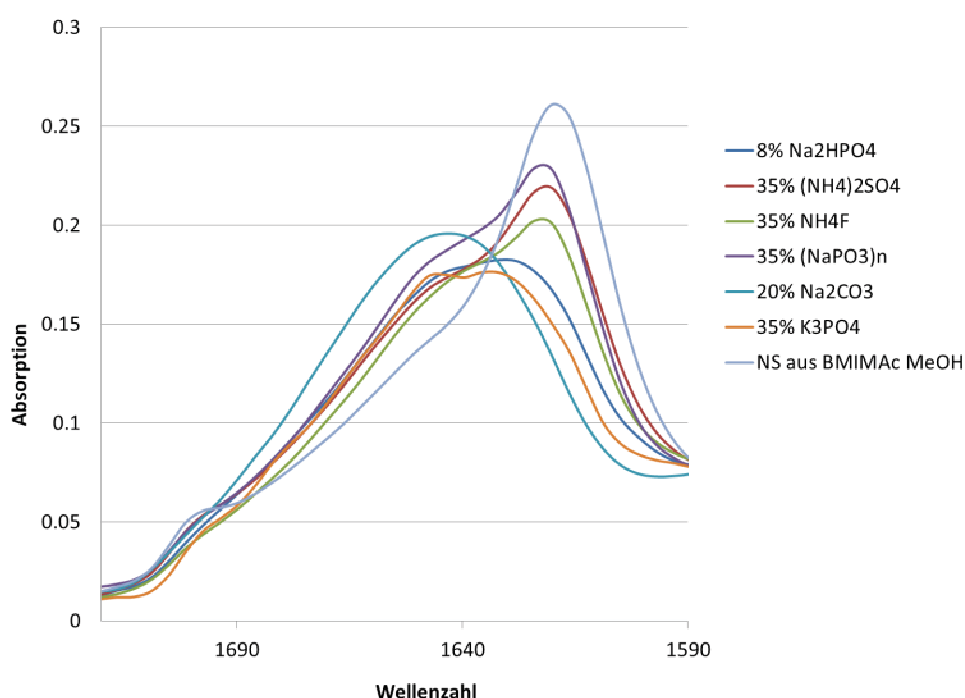


Abbildung 34: IR-Spektren der Amid-I-Bande von Seidenfibroinfilmen aus wässrigen Lösungen nach der Regeneration mit unterschiedlichen wässrigen Salzlösungen

Die Strukturanteile können zudem anhand der im Absorptionsmodus gemessenen Spektren quantitativ ausgewertet werden. Dazu wurde ein Dreipunkt-Fit der gemessenen Kurven im relevanten Bereich mit den entsprechenden angepassten Gauß-Funktionen durchgeführt und die prozentualen Anteile der Flächen miteinander verglichen. Wie auch schon visuell erfassbar, wird hier noch einmal verdeutlicht, dass bei der Behandlung mit den verschiedenen Salzen zwar ähnlich hohe kristalline Anteile des Seidenfibroins generiert werden, jedoch deutliche Unterschiede in der Art, α -Helix oder β -Faltblatt-Struktur bestehen. Gerade bei Seidenfibroin ist daher eine einfache Aussage zur realen Restrukturierung nur über die Kenntnis der tatsächlichen Strukturanteile möglich.

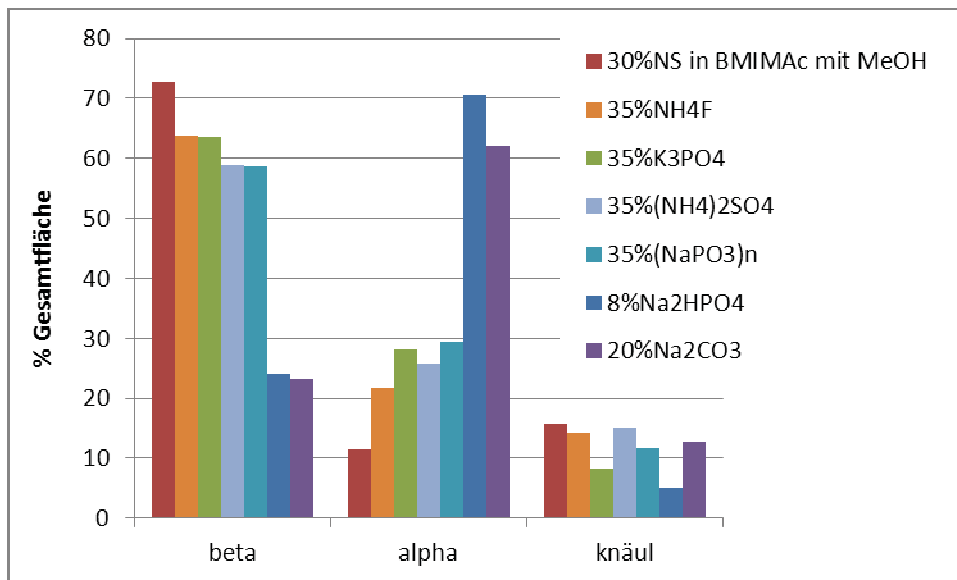


Abbildung 35: Prozentuale Struktur-Anteile der Amid-I-Bande von Seidenfibroinfilmern aus wässrigen Lösungen nach der Regeneration mit unterschiedlichen wässrigen Salzlösungen

Wurde Seidenfibroin in ionischen Flüssigkeiten wie z.B. EMIMAc gelöst, ist es prinzipiell unter den üblichen Bedingungen nicht möglich, Fäden zu erhalten, indem Wasser bzw. wässrige Salzlösungen als Fällbad verwendet werden. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, dass sehr hochkonzentrierte Seidenfibroinlösungen in EMIMAc, ab 38% NS, in Wasser regeneriert werden können.²⁵ Problematisch beim Verspinnen ist jedoch die hohe Viskosität der Lösungen, die durch eine teilweise Fibrillierung des Polymers vor der eigentlichen Fällung hervorgerufen wird und über eine entsprechende Temperierung beeinflusst werden kann. Diese Fibrillierung kann als eine Art Vorstrukturierung des Polymers in Lösung angesehen werden, durch die eine Fällung in Wasser erst ermöglicht wird. Für die Untersuchungen zum Einfluss von Salzen auf die Strukturierfähigkeit von NS aus ionischen Flüssigkeiten mussten daher Methanol/Wasser - Mischungen verwendet werden, um zum einen eine Fällung der Seide zu erhalten und zum anderen das Salz entsprechend im Fällbad zu lösen.

Da auch die Mischung von Methanol mit Wasser schon zu strukturellen Unterschieden im regenerierten Polymer führen könnte, wurde zunächst der Einfluss verschiedener Wasseranteile geprüft (Abb. 36). Bis zu einem Verhältnis von 4 Teilen Methanol zu 6 Teilen Wasser kann ein Film nach dem Rakeln der Lösung erhalten werden. Anhand der quantitativen Auswertung der Amid-I-Bande im IR-Absorptionsspektrum lassen sich wiederum die Anteile der beta-, alpha- bzw. knäulartigen Strukturen bestimmen. Bei einer Zudosierung von Wasser steigt der Anteil der Knäul-Form in geringem Maß. Unterschiede lassen sich vor allem in der Verteilung der kristallinen Anteile finden. Bis zu einem Anteil von 8:2 (MeOH:H₂O) nimmt der Beta-Faltblatt-Struktur-Anteil ab und entsprechend der Alpha-Helix-Anteil zu. Bei höherem Wasseranteil tritt wiederum ein gegenteiliger Effekt ein, insgesamt ist der Einfluss jedoch als deutlich geringer einzuschätzen als der der hochkonzentrierten strukturierenden Salzlösungen im vorhergehenden Beispiel.

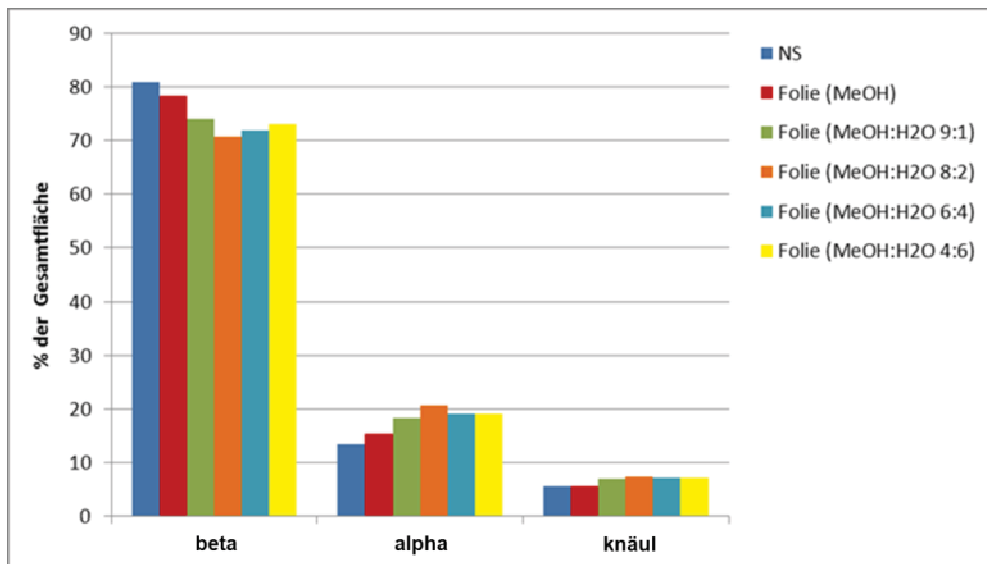


Abbildung 36: Prozentuale Struktur-Anteile der Amid-I-Bande von Seidenfibroinfilmen aus 25%NS in EMIMAc nach der Regeneration mit verschiedenen Wasser/Methanol-Mischungen

Auch mit dem Zusatz von 1% Masseanteil verschiedener anorganischer Salze ändert sich der Anteil der verschiedenen strukturellen Anteile nur marginal. Unabhängig von den untersuchten Salzen erhöht sich jedoch der Anteil der Beta-Faltblattstruktur.

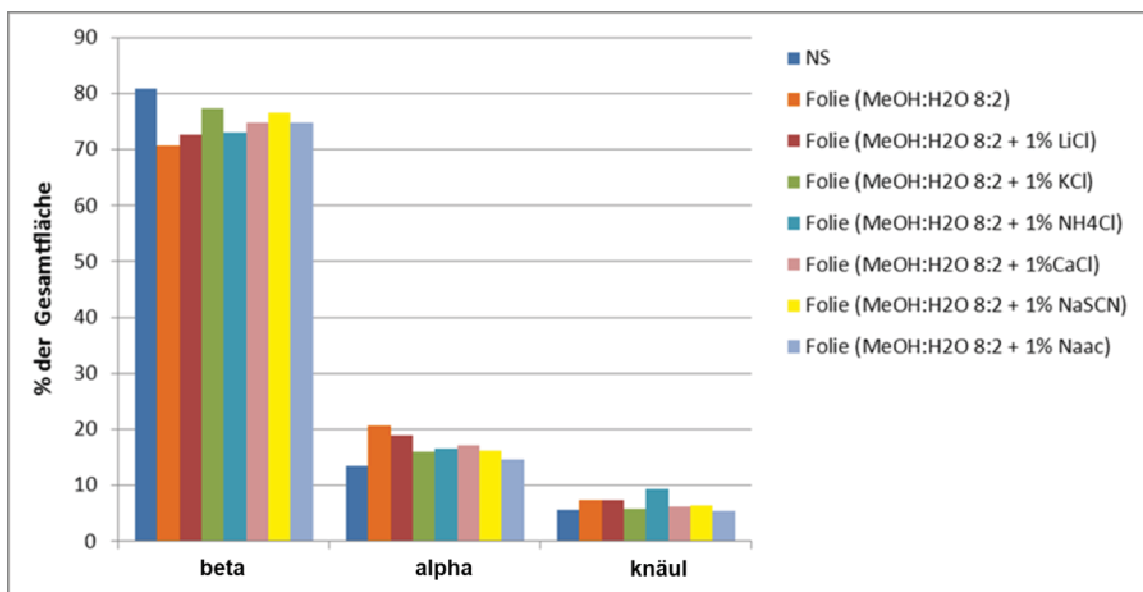


Abbildung 37: Prozentuale Struktur-Anteile der Amid-I-Bande von Seidenfibroinfilmen aus 25%NS in EMIMAc nach der Regeneration mit Wasser/Methanol-(8/2)-Mischungen mit verschiedenen Salzen

Im Vergleich zum Spinnverhalten von Cellusolösungen gibt es signifikante Unterschiede. Bei der Trocken-Nass-Verformung von Cellusolösungen erfolgt eine Verstreckung im Luftspalt und nach dem Passieren des Wasserbades erreicht man im Allgemeinen keine weitere Verbesserung der Fasereigenschaften durch eine mechanische Belastung in Längsrichtung. Im Gegensatz dazu können die erhaltenen Seidenfäden sowohl kurz nach dem Fällbad als auch nachträglich über einem Wasserdampfbad weiter verstreckt werden. Ein restliches Auswaschen der ionischen Flüssigkeit mit MeOH fixiert die Struktur und die Festigkeitseigenschaften werden deutlich verbessert. Beiden Schritten, dem Verstreckungsprozess sowie dem Auswaschen des restlichen Lösungsmittels kann eine elementare Bedeutung für das Eigenschaftsprofil der

regenerierten Seidenfäden zugeschrieben werden. Für die Einstellung des Verzuges wurde der Faden über eine 1. Abwicklung mit der Geschwindigkeit 1 umgelenkt und mit einer 2. Abwickelvorrichtung mit der Geschwindigkeit 2 aufgewickelt. Wird die Geschwindigkeit der 2. Abwicklung entsprechend höher als die der 1. gewählt, entsteht ein Verzug des Fadens um einen Faktor der dem Unterschied der Geschwindigkeiten entspricht. Im Gegensatz zur Trocken – Nass – Verformung von Cellulose hat die Geschwindigkeit des 1. Abzuges und damit der Verzug des Fadens im Luftspalt keinen signifikanten Einfluss auf die Fasereigenschaften. Dies konnte anhand der Ergebnisse der Fasern die nach verschieden starkem Abzug, in diesem Beispiel aus einer 30%igen BMIMAc (Butylmethylimidazoliumacetat)– Lösung, gezeigt werden. Naturgegeben sinkt mit stärkerem Abzug des Fadens die Feinheit aufgrund des abnehmenden Faserdurchmessers beim Verzug im 1 cm langen Luftspalt und die Fasern werden insgesamt flexibler. Ganz ohne Abzug des Fadens (Probe 5) findet keine gute Vereinheitlichung statt und ein etwas geringeres Festigkeitsniveau wird erreicht. Der Kolbenvorschub wurde konstant auf 1cm³/min gesetzt.

Tabelle 13: Textilphysikalische Parameter von Fasern, die unter Verwendung unterschiedlicher Abzugsgeschwindigkeiten aus einer 30%igen Seidenfibroin-Lösung in BMIMAc erhalten wurden

Probe	Abzug 1	Düse	Feinheit	Höchst- zugkraft	FBRK	Dehnung	E-Modul 0,5-1,0%, [cN/tex]
	[m/min]	[µm]	[dtex]	[cN]	[cN/tex]	[%]	
1	6	500	103	60,9	5,89	2,77	242
2	10	100	31	18,0	5,91	2,91	217
3	6	100	53	29,2	5,49	2,1	300
4	3	100	67	38,0	5,92	2,47	280
5	0	100	110	49,0	4,48	2,24	210

FBRK: Feinheitsbezogene Reißkraft

Dehnung: Höchstzugkraftdehnung

Demgegenüber hat ein Verzug der Fasern, der durch eine höhere Geschwindigkeit des zweiten Abzuges realisiert wird, einen erheblichen Einfluss auf die Fasereigenschaften. Wie bereits bei den rheologischen Untersuchungen in Abschnitt 2.3.3 dargestellt, wurden zudem Lösungen von Seidenfibroin in EMIMAc mit und ohne Salzzusatz hergestellt. Zur Verarbeitung zu Fäden konnten 35%ige Lösungen von NS in EMIMAc ohne und mit Zusatz von 4,9% LiCl und 4,9% NaAc genutzt werden. Aufgrund der unterschiedlichen rheologischen Eigenschaften mussten verschiedene Spinnmasse-temperaturen eingestellt werden. Diese waren für die reine Seidenlösung 72 °C, für die Lösung mit 4,9% NaAc-Zusatz 87 °C und die 35%ige NS-Lösung mit 4,9% LiCl 115 °C. Als Fällbad wurde Methanol in einer 1 m langen Fällbadstrecke verwendet und das restliche Lösungsmittel für 12 h mit Methanol ausgewaschen. Wie sich zeigte, können vor allem die unterschiedlichen Kraft-Dehnungs-Diagramme einen zusätzlichen Diskussionsbeitrag leisten, der allein aus den mechanischen Parametern noch nicht ersichtlich ist. Unabhängig von der Art des zugesetzten Salzes haben die Fasern, die keinen nachträglichen Verzug erfahren haben, ein sehr geringes Festigkeitsniveau von 1,5 bzw. 1,6 cN/tex bei einer Dehnung von 1,5%. Werden die Fäden über einen weiteren Abzug im Verhältnis 1:2 verstreckt, steigt das Festigkeitsniveau deutlich auf 7,4 cN/tex und 7,6 cN/tex bei 3,6% Dehnung für Fäden, die aus der 35%igen Lösung von NS in EMIMAc+4,9% NaAc bzw. LiCl erhalten wurden. Man erkennt im Verlauf des K-D-Diagramms, dass nach dem Durchlaufen des Optimums der Höchstzugkraft die Kraft bei einer weiteren Erhöhung der Dehnung diese

weiter abnimmt und somit die Faser nach dem Aufbringen der Höchstzugkraft strukturell zerstört ist. Ein höherer Verzug der Fäden ist in den beiden Fällen, bei denen der Lösung ein zweites Salz zugemischt wurde, direkt im Prozess nicht mehr möglich, da hierbei ein häufiges Abreisen der Fasern auftritt. Er kann jedoch simuliert werden, indem die Fäden nachträglich per Hand über einem Wasserdampfbad weiter gestreckt werden. Für Fäden, die einen Verzug größer als 1:2 erfahren, ist ein weiteres Optimum in der Kraft bei höheren Dehnungswerten erkennbar. Offenbar wird zwar nach dem 1. Optimum die molekulare Struktur zunächst aufgebrochen. Diese kann sich jedoch wieder so neu strukturieren, dass eine stabilere Überstruktur entsteht. Fasern, die ohne ein weiteres Salz aus EMIMAc erhalten wurden, sind deutlich stabiler und können auch im Prozess deutlich mehr verzogen werden. Die erreichte Höchstzugkraft liegt bei 11,8 cN/tex bei 53% Dehnung.

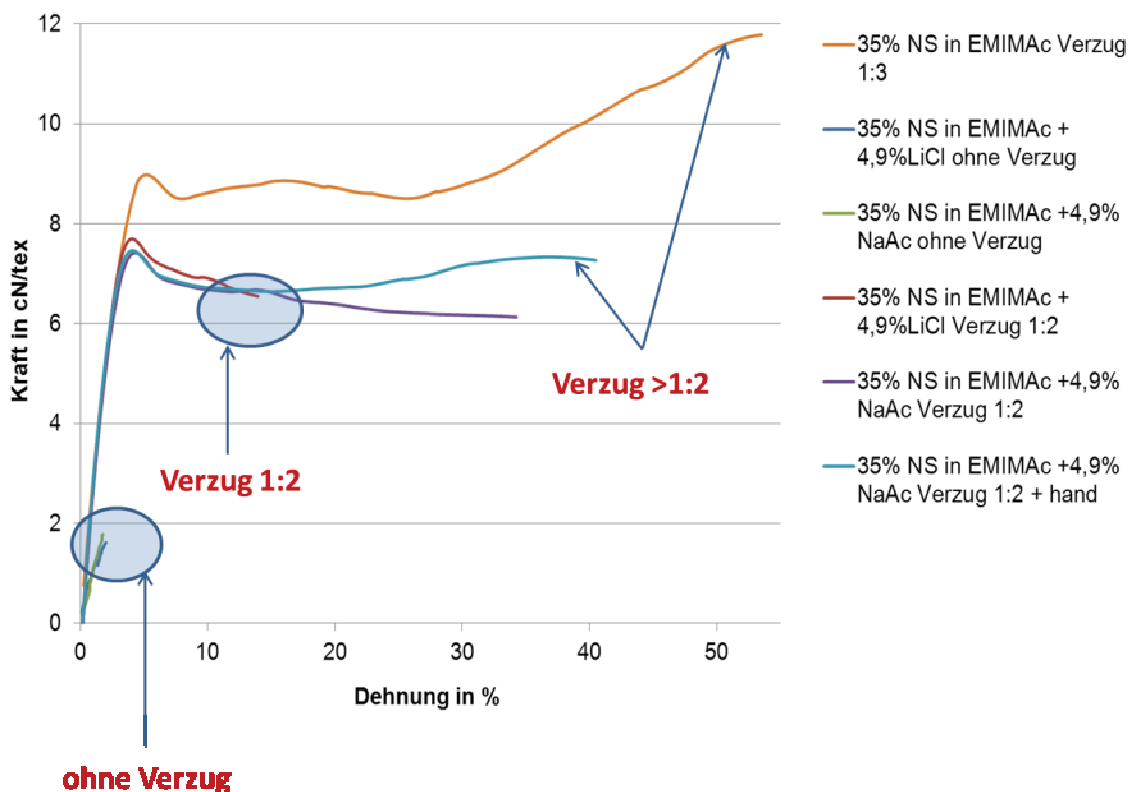
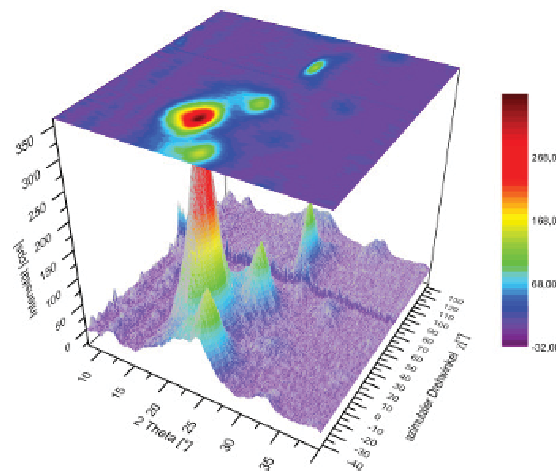


Abbildung 38: Kraft-Dehnungs-Diagramme von Fasern nach unterschiedlich starkem Verzug aus 35%igen Lösungen von NS in EMIMAc ohne und mit Zusatz von 4,9% NaAc bzw. LiCl

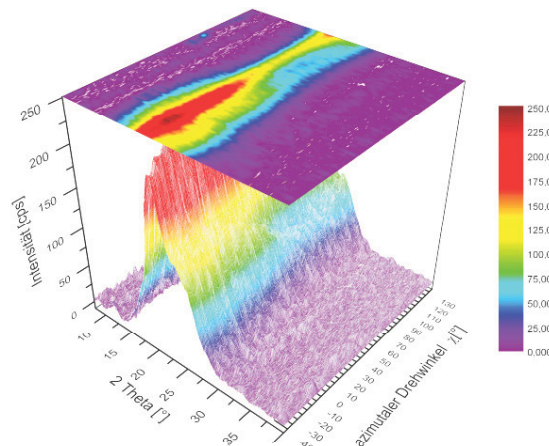
Wie bereits beschrieben, existieren für Seidenfibroin verschiedene Sekundärstrukturen, wie die β -Faltblatt (parallel, antiparallel), α -Helix und Unterstrukturen wie Schleifen und Wenden sowohl in der Naturseide als auch in der regenerierten Form nebeneinander. Zudem liegen beide Polymere praktisch nie vollständig kristallin vor, sondern haben immer auch einen amorphen Anteil, die Knäuelstruktur. All diese Parameter (Modifikation, Kristallinität und Orientierung) haben einen direkten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der aus den Polymeren hergestellten Formkörper. Wie anhand der quantitativen Auswertung der IR-Spektren gezeigt wurde, erreicht man bei einer Fällung mit MeOH aus EMIMAc zwar keine komplette, aber eine nahezu vollständige strukturelle Regenerierung des Seidenfibroins im Sinne der Wiederherstellung der einzelnen Strukturelemente. Anhand von dreidimensionalen WAXS-Untersuchungen kann zudem die Orientierung der kristallinen Bereiche untersucht werden. Dazu wurden die orientierten Fasern in verschiedenen azimudalen Winkeln der Probenorientierung gemessen und die Spektren in einem 3-D-Diagramm dargestellt.

Trotz einer Vielzahl von Literaturdaten ist die Zuordnung der Reflexe aufgrund von Überlagerungen nicht eindeutig zu treffen und teilweise auch in der Literatur widersprüchlich. Reflexe für die β -Faltblatt-Struktur, die anhand von Literaturdaten zugeordnet werden konnten, sind bei 2θ 18,9; 20,8 und 25,8 zu finden.^{38,39,40} Für Naturseide findet man in der 3-D-Darstellung für jeden dieser Reflexe ein diskretes Signal, sodass vermutlich die unterschiedlichen Probenorientierungen für die Schwierigkeiten bei der Literatursortierung sorgten (Abb. 39-A). Das Auftreten dieser diskreten Reflexe verdeutlicht die sehr hohe Orientierung der β -Faltblattbereiche im Naturseidenfaden. Wird ein Faden bei der Regeneration nicht weiter verstreckt, so bilden sich zwar die einzelnen Strukturbereiche sehr gut aus, d.h. man findet für alle beschriebenen Reflexe ein Signal. Diese sind jedoch, wie anhand von Abb. 39-B zu sehen, stark übereinander gelagert. Wird ein Verzug des Fadens durchgeführt, kommt es zu einer Reorientierung der β -Faltblattstruktur. Diese ist zwar nicht so hoch wie im Naturseidenfaden, man findet jedoch schon deutlich bessere Höchstzugkräfte. Um die Vielfältigkeit der anwendbaren Lösungsmittel für Naturseide aufzuzeigen, wurden im Beispielscan Fasern aus einer 28%igen Lösung von NS in Ethylmethylimidazoliumdiethylphosphat (EMIMDEP) bei einem Abzug von 10 m/min, im Verhältnis 1:1,5 verstreckt, verwendet. Fasern, die aus einer 30%igen Lösung von NS in EMIMAc erhalten wurden, zeigen ein ähnliches Bild und sind im unverstreckten Zustand strukturell isotrop orientiert, während bei einem Verzug von 1:2 schon ein diskreter Reflex sichtbar wird.

A: Naturseide



**B:
Naturseidefaden
unverstreckt**



C:
Naturseidefaden
verstreckt

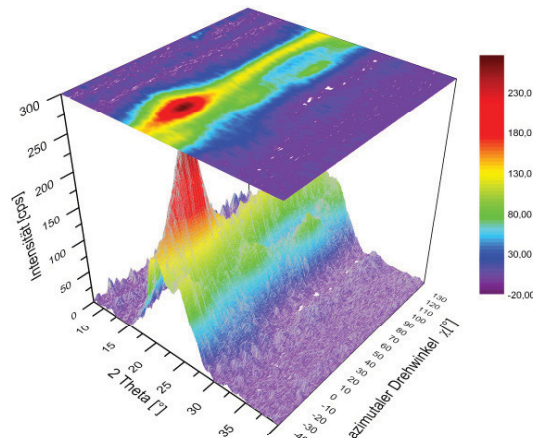


Abbildung 39: WAXS-Aufnahmen von Naturseideausgangsmaterial bzw. nach dem Löseprozess mit Methanol regenerierten Fäden (verstreckt / unverstreckt) aus einer 28%igen Lösung in EMIMDEP gefällten Naturseide

Ein weiterer Ansatzpunkt zur Beeinflussung liegt in dem Prozessschritt des Auswaschens des restlichen Lösungsmittels mit Methanol. Vorhergehende Untersuchungen hatten bereits gezeigt, dass es für das Eigenschaftsprofil der Fäden nicht unerheblich ist, ob Wasser bzw. Methanol zum Auswaschen des restlichen Lösungsmittels verwendet wird. Auch hier wurden Kraft-Dehnungsdiagramme zur besseren Veranschaulichung der einzustellenden Effekte herangezogen. Verwendet wurden Fäden, die aus 35%igen Lösungen von NS in EMIMAc hergestellt wurden und bereits einen Verzug von 1:3 erfahren hatten. Wie in Abb. 40 zu sehen, sind deutlich Unterschiede erkennbar. Vergleicht man die Faserwerte nach dem 12-stündigen Waschen in Wasser mit dem in den 10%igen wässrigen Salzlösungen, findet man für die Fasern, die mit Na_3PO_4 gewaschen wurden, eine Versprödung, was sich in geringeren Dehnungswerten aber auch in einer geringeren Höchstzugkraft äußert. Eine 10%ige NaCl Lösung steigert das Festigkeits-Niveau gegenüber den mit Wasser gewaschenen Fasern, die K-D-Kurve hat jedoch einen ähnlichen Verlauf. Für NaSCN gewaschene Fasern findet man, ähnlich wie bei MeOH mit dem entsprechend hohen Verzug ein weiteres Optimum bei hohen Dehnungswerten, und die Fasern sind deutlich flexibler. Ebenso ist das erste Optimum bei geringeren Dehnungswerten zu finden. Prinzipiell ist jedoch auch im Falle des Waschmediums das erreichbare Festigkeitsniveau mit Methanol am höchsten.

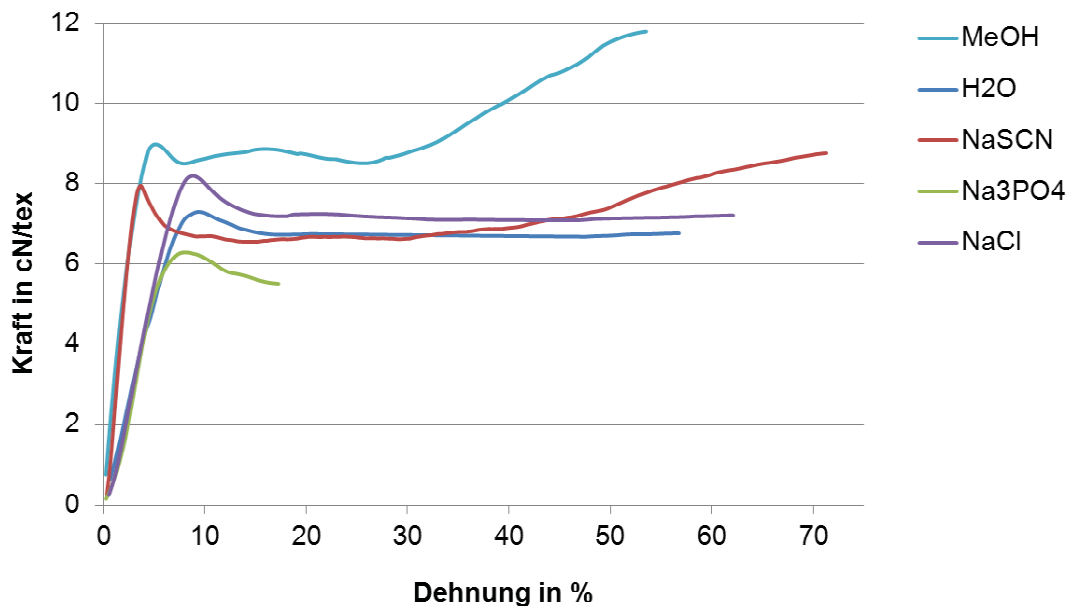


Abbildung 40: Kraft-Dehnungs-Diagramme von Fasern aus einer 35%igen Lösung von NS in EMIMAc nach einem Verzug von 1:3, Fällbad MeOH nach unterschiedlichen Wäschbädern (MeOH, H₂O und H₂O + 10% Salzzusatz)

2.4.3 Trocken-Nass-Verformung von Cellulose und Cellulosederivat-Lösungen

Die Untersuchungen zur Trocken-Nass-Verformung von Cellulose- und Cellulosederivatlösungen wurden unter Nutzung einer Edelstahldüse mit 100 µm Ausgangsdurchmesser (L/D-Verhältnis 1:1) und 30 Kapillaren in Anordnung von 3 Reihen durchgeführt, wobei Einzelfaserfeinheiten von 1,7 dtex angestrebt wurden. Die Abzugsgeschwindigkeiten betrugen jeweils 30 m/min. Als Spinnbad wurde entionisiertes Wasser verwendet bei einer Badtemperatur von ca. 5°C, sodass die Versuche und Ergebnisse zur Charakterisierung des Spinnverhaltens sowie der erreichten Fasereigenschaften in eine direkte Korrelation zu den durch die Salzzusätze beeinflussten Lösungseigenschaften gebracht werden können.

Die Spinnmasstemperaturen sowie Luftspalte wurden jeweils den rheologischen Eigenschaften und dem Spinnverhalten der einzelnen Polymerlösungen angepasst.

2.4.3.1 Spinnversuche von Celluloselösungen in EMIMAc

Unter Verwendung der in EMIMAc hergestellten, ca. 20%igen Celluloselösungen mit und ohne Salzzusatz wurden Spinnversuche durchgeführt, deren Spinnbedingungen und Fasereigenschaften der erhaltenen Cellulosefasern in Tabelle 14 aufgelistet sind. Dabei konnten die unter Zusatz von K₂SO₄ (MV: 3:0,5) und NaSCN (MV: 3:2) hergestellten Polymerlösungen nicht zu Fasern verformt werden, da diese Lösungen aufgrund der enthaltenen Salzpartikel keine ausreichende Verzugsfähigkeit besaßen. Insgesamt ist die Verzugsfähigkeit von Celluloselösungen in EMIMAc etwas ungünstiger als bei Verwendung anderer Celluloselösungsmittel, beispielsweise BMIMCl, aber die Fasern der aufgeführten Beispiele konnten mit guten Spinnstabilitäten bei Verwendung von Luftspalten von 30 mm hergestellt werden. Allerdings war durch die getesteten Salzzusätze keine Verbesserung des Spinnverhaltens im Vergleich zur Celluloselösung ohne Salzzusatz feststellbar. Bei Zusatz von NaAc im MV: 3:2 wurde bereits eine Zunahme von Instabilitäten beobachtet.

Tabelle 14: Spinnbedingungen und Fasereigenschaften aus der Verformung von Celluloselösungen in EMIMAc

Salz	MV	ϑ_M [°C]	T_{10} [dtex]	σ_{kond} [cN/tex]	ϵ_{kond} [%]	σ_{Schl} [cN/tex]	E-Modul [cN/tex]	WRV [%]	DP _F
ohne		91	1,70	54,6	13,2	21,2	969	62,1	470
NaAc	3:1	91	1,61	53,2	12,9	19,7	984	62,4	468
NaAc	3:2	93	1,66	53,2	13,6	21,6	838	62,6	468
K ₂ SO ₄	3:0,5	Nicht verspinnbar							
NaSCN	3:1	94	1,66	52,1	13,9	20,6	857	63,5	476
NaSCN	3:2	Nicht verspinnbar							
LiCl	3:1	98	1,69	54,0	13,6	23,3	903	63,0	457

MV: Molverhältnis Cellulose : Salz
 ϑ_M : Spinnmassestemperatur
 T_{10} : Faserfeinheit
 σ_{kond} : Feinheitsbezogene Reißfestigkeit, konditioniert
 ϵ_{kond} : Reißdehnung, konditioniert
 σ_{Schl} : Feinheitsbezogene Schlingenreißkraft
 E-Modul: E-Modul 0,5-0,7%
 WRV: Wasserrückhaltevermögen
 DP_F: Cuoxam-DP der Faser

Der Vergleich der Fasereigenschaften der hergestellten Cellulosefasern zeigt, dass die Celluloselösungen mit Salzzusätzen, die eine Faserherstellung gestatteten, keine signifikanten Veränderungen in den textilphysikalischen Fasereigenschaften und im WRV der Fasern bewirkten. Somit kann eingeschätzt werden, dass bei Verwendung des Lösungsmittels EMIMAc durch die getesteten Salzzusätze zwar geringe Einflüsse auf die Eigenschaften der Polymerlösungen detektiert werden konnten, ein positiver Einfluss auf das Spinnverhalten oder die resultierenden Fasereigenschaften aber nicht gefunden wurde.

2.4.3.2 Spinnversuche von Celluloselösungen in BMIMCl

Deutlich ausgeprägtere Unterschiede im Spinnverhalten sowie auf resultierende Fasereigenschaften durch die getesteten Salzzusätze wurden bei Verwendung des Lösungsmittels BMIMCl gefunden. BMIMCl ist ein sehr gutes Verformungsmedium für Cellulose, welches eine sehr sichere Verformung von Cellulose zu Fasern, insbesondere mit sehr hohen Festigkeiten gestattet. Das Beispiel hierfür ist in der ersten Wertezeile der Tabelle 15 aufgeführt. Für die durchgeführten Versuche wurde mit einer Ausnahme jeweils ein Luftspalt von 40 mm genutzt.

Tabelle 15: Spinnbedingungen und Fasereigenschaften aus der Verformung von Celluloselösungen in BMIMCl

Salz	MV	ϑ_M [°C]	T_{10} [dtex]	σ_{kond} [cN/tex]	ϵ_{kond} [%]	σ_{Schl} [cN/tex]	E-Modul [cN/tex]	WRV [%]	DP _F
Ohne		93	1,66	57,8	9,6	20,6	1158	59,4	462
NaAc	3:1	95	1,69	43,2	6,5	12,8	1103	57,5	470
NaAc	3:2	Nicht spinnbar, hoher Druckaufbau							
LiAc	3:1	100	1,66	56,4	9,5	16,2	1002	58,0	462
LiCl	3:1	92	1,72	54,5	8,6	15,4	1044	56,6	468
LiCl*	3:1*	95	1,74	55,6	8,7	18,1	1231	56,5	464
LiCl	3:2	100	1,68	64,0	10,2	16,6	1023	56,6	467
LiCl	3:3	98	1,60	60,5	9,0	16,2	1330	50,7	464
KCl	3:1	98	1,61	39,9	6,9	13,7	1037	55,3	457

MV: Molverhältnis Cellulose : Salz, *: pH-Wert-Einstellung mit LiOH, weitere Legende siehe Tab. 14

Der Zusatz von NaAc im MV: 3:1 gestattete trotz enthaltener NaAc-Kristalle ein sicheres Spinnen, wobei allerdings bereits während des kurzen Laborspinnversuches ein Druckanstieg erfolgte, sodass ein stabiler Spinnverlauf über lange Spinnzeiten nicht erreichbar sein sollte. Auch die textilphysikalischen Fasereigenschaften zeigen einen deutlichen Abfall sowohl der Festigkeiten als auch der Dehnungswerte. Bei Erhöhung des NaAc-Zusatzes (MV: 3:2) war kein Spinnversuch mehr möglich aufgrund des bereits bei Spinnbeginn enorm hohen Druckaufbaus.

Die Änderung des Kations des zugegebenen Salzes von Natrium auf Lithium bewirkte eine deutliche Änderung des Spinnverhaltens. Trotz der im Mikrobild der hergestellten Lösung sichtbar auskristallisierten stäbchenförmigen LiAc-Kristalle wurde ein sehr sicheres Spinnverhalten nach einer geringen Verkürzung des Luftspaltes auf 35 mm beobachtet. Auch die textilphysikalischen Eigenschaften der hergestellten Fasern sind deutlich günstiger als im Falle des NaAc-Zusatzes, und vergleichbar denen der aus der reinen Celluloselösung hergestellten Fasern. Lediglich die Schlingenreißkraft ist mit 16,2 cN/tex etwas geringer als bei der Verformung der reinen Celluloselösung.

Eine Steigerung in den textilphysikalischen Eigenschaften der hergestellten Cellulosefasern wurde durch den Zusatz von LiCl erreicht. Bei LiCl-Zusatz im MV: 3:1 wurde zunächst eine geringfügige Verringerung der Festigkeits- und Dehnungswerte verglichen mit den Fasern ohne Salzzusatz beobachtet. Das MV: 3:2 stellte ein Optimum dar, bei welchem eine deutliche Erhöhung der Reißfestigkeiten der erhaltenen Fasern erreicht wurde, während bei einem MV von 3:3 ebenfalls hohe Reißfestigkeiten, aber auf etwas niedrigerem Niveau im Vergleich zum MV: 3:2 resultierten. Aufgrund der etwas niedrigeren Dehnungen im Vergleich zum MV: 3:2 besaßen diese Fasern jedoch sehr hohe E-Modulwerte. Auch bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen der einzelnen Prüfwerte sind diese Änderungen bzw. Trends in den Fasereigenschaften in Abhängigkeit von den zugesetzten Salzmengen signifikant und durch Mehrfachversuche bestätigt.

Bei Zusatz von KCl im MV: 3:1 war trotz der schlechteren Löslichkeit des KCl und der dadurch in der Polymerlösung enthaltenen Salzkristalle zwar ein sehr sicheres Spinnverhalten über die kurze Laufzeit des Laborspinnversuches möglich. Es wurde aber wiederum ein Druckanstieg über die Versuchszeit beobachtet, und die Eigenschaften der hergestellten Fasern sind deutlich verschlechtert.

Die untersuchten Lösungen in BMIMCl zeigten weiterhin, dass durch die Salzzusätze das WRV der erhältlichen Fasern etwas reduziert wird. Diese Verringerung des WRV ist bei den Chloridhaltigen Salzen etwas stärker ausgeprägt als bei den Acetaten, und nimmt zu mit Erhöhung des Salzzusatzes im Falle des LiCl.

2.4.3.3 Verformung von kationisch und anionisch modifizierten Cellulosederivatllösungen im Vergleich zum Ausgangszellstoff

Die deutliche Beeinflussung der Eigenschaften von Lösungen ionisch modifizierter Cellulosederivate in BMIMCl durch Salzzusätze zeigte sich auch bei Versuchen zur Verformung dieser Lösungen zu Fasern. Beispiele hierfür sind in der nachfolgenden Tabelle im Vergleich zu denen unter Verwendung des unmodifizierten Ausgangszellstoffes aufgeführt.

Tabelle 16: Spinnbedingungen und Fasereigenschaften aus der Verformung von Cellulosederivaten im Vergleich zum unmodifizierten Zellstoff

Probe	Salz / MV	ϑ_M [°C]	T_{10} [dtex]	σ_{kond} [cN/tex]	ϵ_{kond} [%]	σ_{Schl} [cN/tex]	E-Modul [cN/tex]	WRV [%]	DP _F
S-510	Ohne	93	1,66	57,8	9,6	20,6	1158	59,4	462
S-510-KM	Ohne	88	1,74	46,3	9,6	21,4	895	240	475
S-510-AM	Ohne	80	1,64	37,7	8,0	17,0	939	161	370
S-510	LiCl / 3:2	100	1,68	64,0	10,2	16,6	1023	56,6	467
S-510-KM	LiCl / 3:2	94	1,70	52,3	10,6	28,5	858	228	459
S-510-AM	LiCl / 3:2	Nicht spinnbar							

MV: Molverhältnis Cellulose : Salz
 ϑ_M : Spinnmasse­temperatur
 T_{10} : Faserfeinheit
 σ_{kond} : Feinheitsbezogene Reißfestigkeit, konditioniert
 ϵ_{kond} : Reißdehnung, konditioniert
 σ_{Schl} : Feinheitsbezogene Schlingenreißkraft
 E-Modul: E-Modul 0,5-0,7%
 WRV: Wasserrückhaltevermögen
 DP_F: Cuoxam-DP der Faser

Wie bereits unter 2.3.5.2 diskutiert, wurde durch die kationische Modifizierung (S-510-KM) des Zellstoffes S-510 das Wasserstoffbrückenbindungssystem, und dabei insbesondere die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Ketten geschwächt, sodass die hergestellten Lösungen in BMIMCl deutlich niedrigere Viskositäten zeigten als die des Ausgangszellstoffes. Bei entsprechender Anpassung der Spinn­temperatu­ren gelang jedoch äußerst sichere Verformung dieser Lösungen bei Nutzung gleicher Luftspalte (40 mm) wie bei den Cellulose­lösungen. Allerdings zeigten die aus Probe S-510-KM hergestellten Fasern (ohne Salzzusatz) mit 46,3 cN/tex auch deutlich geringere Reißfestigkeiten als die aus dem Ausgangszellstoff hergestellten Fasern bei vergleichbaren Dehnungen und Schlingenfestigkeiten. Durch die Einführung kationischer Gruppen ins Polymer erfolgte zudem eine starke Erhöhung des WRV der Fasern.

Ein Zusatz von LiCl (MV: 3:2) bewirkte auch im Falle des kationisch modifizierten Probe S-510-KM eine signifikante Steigerung der textilphysikalischen Eigenschaften der erhältlichen Fasern. Bei den Reißfestigkeiten wurde eine Erhöhung von 46,3 auf 52,3 cN/tex ermittelt. Besonders auffällig ist auch die Steigerung der Schlingenfestigkeiten von 21,4 auf 28,5 cN/tex, während bei den unmodifizierten Cellulosefasern eine Absenkung der Schlingenfestigkeiten durch Salzzusatz beobachtet wurde. Das WRV der Fasern wurde durch den Zusatz von LiCl zwar geringfügig verringert, besitzt aber auch bei diesen Fasern mit 228% noch einen sehr hohen Wert.

Trotz eines ungünstigeren Lösungszustandes der Cellulose­lösung in BMIMCl unter Verwendung der anionisch modifizierten Probe S-510-AM (Faserbruchstücke im Mikrobild) gelang eine Verformung zu den entsprechenden Fasern. Allerdings besaßen diese Fasern ein deutlich schlechteres Eigenschaftsniveau, was neben dem ungünstigeren Lösungszustand sicher auch durch den Kettenabbau bei der Modifizierung begründet ist. Durch Zusatz von LiCl (MV: 3:2) verschlechterte sich der Lösungszustand weiter, sodass durch die enthaltenen Polymerpartikel keine ausreichende Verzugsfähigkeit der Lösung gegeben war und Spinnversuche nicht erfolgreich waren, sodass der Salzeinfluss auf die Fasereigenschaften in diesem Fall nicht untersucht werden konnte.

2.4.3.4 WAXS-Untersuchungen hergestellter Cellulose- und Cellulosederivatfasern

Die durch Trocken-Nass-Verformung hergestellten Cellulose- und Cellulosederivatfasern wurden mittels WAXS-Untersuchungen charakterisiert, um die Auswirkungen der Salzzusätze auf die Kristallinitäten und Kristallitdimensionen der hergestellten Fasern zu untersuchen. In Tabelle 17 sind die aus den WAXS-Untersuchungen ermittelten Kristallitgrößenäquivalente (Breite, Höhe, Länge) sowie die Orientierungsfaktoren (f_c) und Röntgenkristallinitäten (x_c) für ausgewählte Fasern dargestellt.

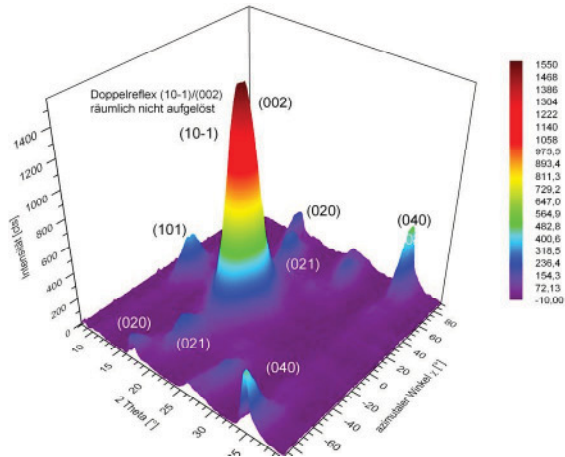
Tabelle 17: Kristallitgrößenäquivalente, Orientierungsfaktoren sowie Röntgenkristallinitäten ausgewählter Fasern

Faserprobe	Breite [nm]	Höhe [nm]	Länge [nm]	f_c	x_c
Cellulosefasern, hergestellt aus EMIMAc					
S-510 ohne Salzzusatz	3,79	4,20	7,86	0,947	0,50
S-510 / NaAc (MV 3:1)	2,75	3,89	8,13	0,940	0,51
S-510 / NaAc (MV 3:2)	3,73	4,52	8,04	0,938	0,54
S-510 / NaSCN (MV 3:1)	3,04	3,83	7,44	0,939	0,55
S-510 / LiCl (MV 3:1)	2,98	5,18	7,86	0,940	0,56
Cellulosefasern, hergestellt aus BMIMCl					
S-510 ohne Salzzusatz	3,75	5,26	7,78	0,918	0,56
S-510 / NaAc (MV 3:1)	2,44	4,24	7,86	0,948	0,54
S-510 / LiCl (MV 3:1)	2,71	3,49	7,86	0,963	0,55
S-510 / LiCl (MV 3:2)	2,81	4,23	7,86	0,936	0,54
Cellulosederivatfasern, hergestellt aus BMIMCl					
S-510-AM ohne Salzzusatz			7,86	0,943	0,50
S-510-KM ohne Salzzusatz			7,70	0,956	0,43
S-510-KM / LiCl (MV 3:2)			7,77	0,936	0,45

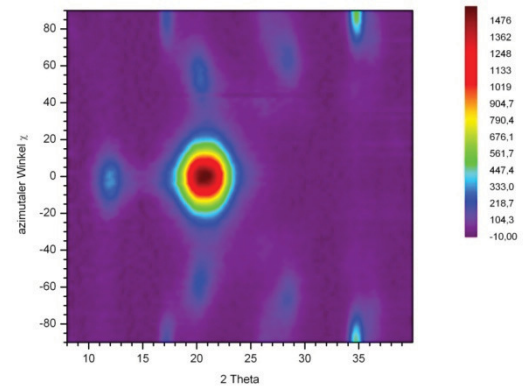
Die Röntgenuntersuchungen der Cellulosefasern zeigten leider keine direkten Abhängigkeiten zu den ermittelten Faserwerten. Zwischen den Cellulosefasern, hergestellt aus EMIMAc oder BMIMCl ohne Salzzusatz, zeigt sich ein Unterschied in den Röntgenkristallinitäten mit 0,50 im Falle der Fasern aus EMIMAc und 0,56 bei den Fasern aus BMIMCl, was in Einklang zu den höheren Festigkeiten aus BMIMCl stehen sollte. Die Kristallitorientierung ist hingegen mit einem Orientierungsfaktor f_c von 0,918 im Falle der aus BMIMCl hergestellten Cellulosefasern geringer als bei den Fasern aus EMIMAc ($f_c = 0,947$). Durch die Salzzusätze wird im Falle des Lösungsmittels EMIMAc eine leichte Zunahme der Kristallinitäten der Fasern beobachtet, während für die Fasern aus BMIMCl kaum Unterschiede in den Kristallinitäten bei Salzzusatz detektiert werden konnten. Allerdings liegen die Orientierungsfaktoren der aus BMIMCl hergestellten Fasern mit Salzzusatz etwas höher im Vergleich zu den ohne Salzzusatz aus BMIMCl hergestellten Cellulosefasern.

Die Derivatfasern besitzen etwas geringere Kristallinitäten (S-510-AM: 0,50, S-510-KM: 0,43) im Vergleich zur reinen Cellulosefaser aus BMIMCl mit 0,56, wobei diese Unterschiede zwischen den Cellulosederivatfasern und der reinen Cellulosefaser auch in den 3-D-Gesamtröntgenbildern bzw. den 2-D-Streubildern, die in Abb. 41 abgebildet sind, sehr deutlich zum Ausdruck kommen.

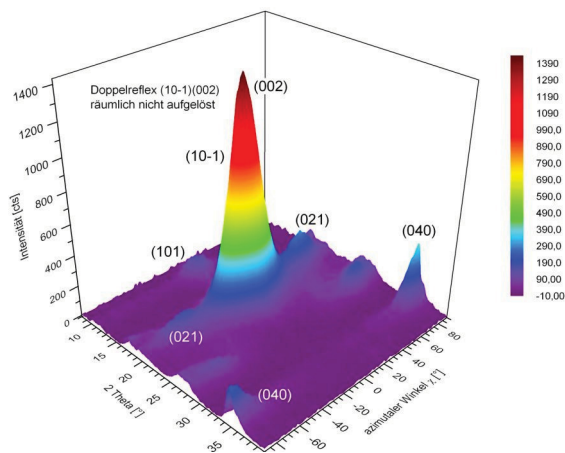
S-510 aus BMIMCI-Lösung



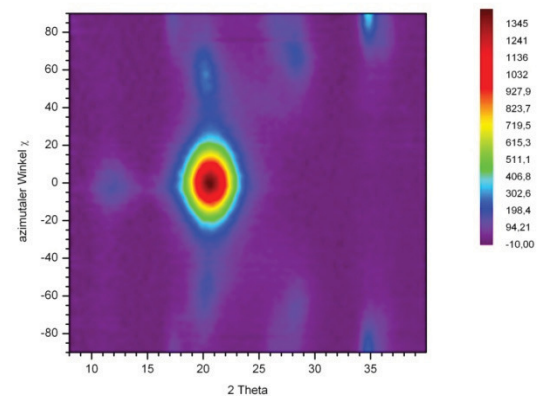
S-510 aus BMIMCI-Lösung



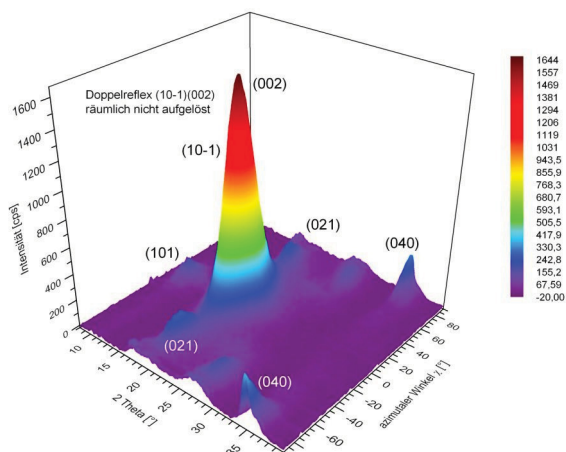
S-510-KM aus BMIMCI-Lösung



S-510-KM aus BMIMCI-Lösung



S-510-KM / LiCl (MV 3:2) aus BMIMCI-Lösung



S-510-KM / LiCl (MV 3:2) aus BMIMCI-Lösung

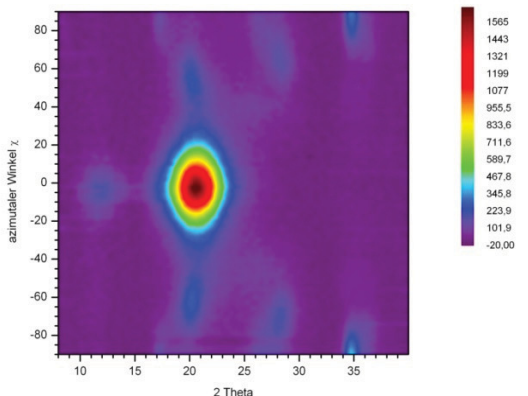


Abbildung 41: 3-D-Gesamtröntgenbilder (links) sowie 2-D-Streubilder (rechts) von Fasern, hergestellt aus BMIMCI-Lösungen der Proben S-510 und S-510-KM (ohne Salzzusatz sowie mit Zusatz von LiCl im MV 3:2)

Im Vergleich zur Cellulosefaser wird bei den aus der kationisch modifizierten Probe S-510-KM (mit und ohne Salzzusatz) hergestellten Fasern eine Verringerung der Reflexe, insbesondere der Reflexe (101) und (040) beobachtet, was mit den geringeren Kristallinitäten der derivatisierten Proben in Einklang steht. Im Falle des Doppelreflexes (10-1)/(002) wird im Falle der Derivate ein stärkeres Ineinanderübergehen der Reflexe beobachtet. Aus diesem Grund

war eine sinnvolle Berechnung der Kristallitgrößenäquivalente für Breite und Höhe im Falle der Derivatfasern (Tab. 17) nicht möglich.

Insgesamt sind die durch die WAXS-Untersuchungen ermittelbaren Unterschiede der untersuchten niedrig substituierten Cellulosederivate im Vergleich zu den Cellulosefasern sowie der unter Salzzusatz hergestellten Cellulose- und Cellulosederivatfasern jedoch sehr gering.

2.5 Vergleichende Betrachtung der Auswirkung von Salzen auf den Lösungszustand und die Ausbildung der Formkörper

Im Rahmen des Projektes wurde der Einfluss von Salzzusätzen auf die Eigenschaften von Polymerlösungen sowie die Restrukturierung der Polymere aus diesen Lösungen und die dadurch verursachten Eigenschaften herstellbarer polymerer Formkörper untersucht. Dabei wurden nichtionogene Polymere wie Cellulose und Polyvinylalkohol, als auch kationische bzw. anionische Polymere wie Seidenfibroin und ausgewählte Cellulosederivate in die Untersuchungen einbezogen. Unterschiede sind zudem in den polymeren Überstrukturen zu finden. Während die fibrillären Proteine eine ausgeprägte Sekundär- und Tertiärstruktur ausbilden, weisen Polymere wie Cellulose, Cellulosederivate oder Polyvinylalkohol in ihrer Stärke abgestufte Überstrukturen auf, welche auf Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten beruhen. Nichtzuletzt ist zudem der Wirkort des zusätzlich im Prozess eingebrachten Salzes entscheidend auf den Effekt bzw. die Höhe.

Aus diesen Gründen ist der Einfluss der untersuchten Salze stark von den jeweiligen Polymer- und Polymerlösungsstrukturen abhängig, sodass die ermittelten Zusammenhänge und Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften von Formkörpern immer auch im Detail spezifisch und in Abhängigkeit zu den möglichen Nachbehandlungs- oder Prozessbedingungen zu betrachten sind.

So ist PVA in Wasser löslich, Seide jedoch in hochkonzentrierten Salzlösungen und Cellulose nur in stark alkalischen wässrigen Systemen unter Anwendung sehr niedriger Temperaturen. Seide lösende Salze, wie Thiocyanate, Chloride und Bromide insbesondere deren Lithium und Calcium-Salze, haben sich als weitestgehend konform mit der Hofmeister-Theorie herausgestellt. Polyvinylalkohollösungen sind mit diesen Salzen stabil. Anhand von rheologischen Untersuchungen konnte zudem eine Sonderstellung für LiCl und NaCl gegenüber anderen Salzen herausgearbeitet werden. Beide Salze senken die Viskositäten in bestimmten Konzentrations- und Temperaturbereichen herab. Werden hohe Konzentrationen eingesetzt, werden jedoch auch gegenläufige Effekte beobachtet. Cellulose ist in den benannten Lösungsmittelsystemen unlöslich. Zu einem Ausfällen des Feststoffes führen sowohl bei Seide als auch bei PVA Salze, die entsprechend der Hofmeistertheorie einen strukturierenden Einfluss haben. Auch hier sind nur hochkonzentrierte Salz-Lösungen zielführend. Ebenso können anionische Cellulosen mit Ausnahme von NaH_2PO_4 mit gleichartigen Salzlösungen ausgefällt werden. Im Unterschied zum PVA hat Seide jedoch deutlich unterschiedliche strukturelle Einheiten, die die Sekundär- bzw. Tertiärstruktur ausbilden. In welchem Maß diese Strukturanteile ausgebildet werden, hängt jedoch ebenso vom verwendeten Salz ab.

Als dipolar aprotisches Lösungsmittel hat sich wiederum die Mischung von DMAc/LiCl für Seidenfibroin, Cellulose und PVA als gemeinsames Lösungsmittel herausgestellt. Da PVA auch in DMAc selbst löslich ist, konnte anhand von rheologischen Untersuchungen die destrukturierende Wirkung des LiCl herausgearbeitet werden.

Lithiumsalze haben auch einen spezifischen Einfluss auf hochkonzentrierte Lösungen von Cellulose und niedrig substituierten ionischen Cellulosederivaten. Aufgrund seiner offenbar günstigen sterischen Dimensionen wird durch LiCl das Wasserstoffbrückenbindungssystem von Cellulose sowie niedrig substituierten Cellulosederivaten im Lösungsmittel BMIMCl derart

beeinflusst, dass in Abhängigkeit von der Salzmenge die Viskositäten erhöht, und damit zwar die Polymerbeweglichkeit reduziert wird, aber eine Steigerung in den textilphysikalischen Eigenschaften der Formkörper erzielt werden kann. Dies ist insbesondere für eine Formkörperherstellung spezieller Cellulosederivate äußerst interessant.

3 Bewertung der erzielten Ergebnisse in Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen des Antrages, Bezugnahme auf die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit, Bezugnahme auf die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Mit den im Rahmen des Projektes durchgeführten Untersuchungen wurden alle im Projektantrag vorgesehenen Schwerpunkte bearbeitet und zusätzliche Möglichkeiten, die sich entsprechend den erzielten Projektergebnissen anboten, untersucht. Durch die ausgeführten wissenschaftlichen Untersuchungen konnten Polymere mit sehr unterschiedlichen Strukturmerkmalen in verschiedenen Lösemittelsystemen und Konzentrationsbereichen untersucht und einer systematischen Charakterisierung hinsichtlich des Einflusses verschiedener Salzzusätze unterzogen werden. Es konnten einerseits grundlegende Einflüsse von Salzzusätzen auf Polymerlösungssysteme herausgearbeitet werden, aber insbesondere auch spezielle Einflüsse einzelner Salze in Abhängigkeit von der jeweiligen Polymer- und Polymerlösungsstruktur abgeleitet werden. Somit ermöglichte die Bearbeitung des Projektes einen erheblichen Wissenszuwachs für das Verständnis von Möglichkeiten zur Beeinflussung von Polymerlösungsstrukturen durch Salzzusätze und deren Auswirkungen auf das Verformungsverhalten und erzielbare Formkörpereigenschaften. Die Ergebnisse des Projektes bilden eine wesentliche Grundlage für weitere Arbeiten zur Erschließung weiterer Anwendungsgebiete der untersuchten Polymere, vor allem auch auf dem Gebiet spezieller Cellulosederivate.

Durch den im Rahmen des Projektes erworbenen LynxEye-Detektor wurde eine deutliche Verbesserung der Möglichkeiten zur WAXS-Charakterisierung der Polymere erzielt, sodass die innerhalb Projektes hergestellten Formkörper sehr effizient hinsichtlich ihrer Röntgenkristallinitäten. Orientierungsfaktoren sowie Kristallitdimensionen analysiert werden konnten. Durch die erzielte signifikante Erhöhung der Auflösung und damit drastische Verringerung der Messzeiten war es möglich, auch die räumliche Ausrichtung der kristallinen Bereiche in vorteilhafter Art und Weise zu beurteilen und eine Auswertung und Darstellung der ermittelten Daten sehr übersichtlich mittels 2- und 3-dimensionaler Abbildungen durchzuführen. Somit kann eingeschätzt werden, dass die wesentlichen Zielstellungen des Projektes erfüllt werden konnten.

Zur Erreichung dieses Zieles waren die im Projekt geplanten Arbeiten notwendig und angemessen. Die wichtigsten Positionen der Projektkalkulation sind nachfolgend noch einmal aufgeführt:

- Leistungszeitraum: 01.07.2010 – 31.12.2012
- Zuwendung aus dem Bundeshaushalt, Einzelplan 09, Kapitel 0902, Titel 68652
- Summe Gesamtausgaben: 555.305,00 €
- Förderquote: 90%
- Zuwendung: 499.773,00 €
- Personalausgaben: 242.751,00 €
- Übrige Kosten: 312.554,00 €

Insgesamt ist einzuschätzen, dass diese Mittel zur Bearbeitung der anspruchsvollen Projektaufgaben dringend erforderlich waren.

4 Darstellung der Innovationspotenziale und Applikationsmöglichkeiten

4.1 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Bedeutung, Anwendungspotential, Anwendungsbereiche in der mittelständigen Wirtschaft

Die Projektarbeiten haben umfassende und grundlegende Untersuchungen zur Beeinflussung von Polymerlösungsstrukturen durch Salzzusätze und deren Auswirkungen auf das Verformungsverhalten und erzielbare Formkörpereigenschaften ermöglicht, wodurch ein erheblicher Erkenntnisgewinn bei Betrachtung strukturell sehr unterschiedlicher Polymere sowie Lösungsmittel erzielt werden konnte. Es ist beabsichtigt, die erzielten Ergebnisse in weiteren wissenschaftlichen Publikationen (Fachvorträge, Poster, Artikel in Fachzeitschriften) der Öffentlichkeit zu präsentieren. Neben der wissenschaftlichen Bedeutung besteht ein erhebliches wirtschaftliches Interesse für eine Verbesserung bzw. Modifizierung von Polymerlösungssystemen und der daraus resultierenden Möglichkeiten zur Herstellung von Polymerformkörpern mit neuartigen oder verbesserten Eigenschaften. Insbesondere auf dem Gebiet der Verformung von Cellulosederivatlösungen zeichnet sich ein erhebliches Anwendungspotential ab. Gerade für mittelständische Unternehmen könnten die erzielten Erkenntnisse zur Herstellung von Spezial- und Nischenprodukten mit modifizierten Eigenschaften von speziellem Interesse sein. Somit eröffnen die erreichten grundlegenden Ergebnisse zur gezielten Modifizierung von Polymerlösungssystemen durch Salzzusätze ein breites Anwendungspotential für eine umweltfreundliche Verformung und nachhaltige Nutzung unterschiedlicher Polymere.

4.2 Darlegung der Ergebnisverwertung (eigene Nutzung, Technologietransfer, Know-how-Verkäufe u.a.)

Die Auflösung und Verformung von Polymeren ist ein Forschungs- und Arbeitsschwerpunkt des TITK und seiner 100%igen Tochter, der OMPG. Deshalb bringen die grundlegenden Erkenntnisse des Projektes auf dem Gebiet der Möglichkeiten einer gezielten Beeinflussung von Polymerlösungszuständen durch Salzzusätze einen erheblichen Erkenntnisgewinn für weitere laufende und beabsichtigte Forschungsprojekte des TITK auf dem gesamten Gebiet der Polymerlösungsverformung und Beeinflussung erzielbarer Formkörpereigenschaften.

Als wirtschaftsnahes Institut strebt das TITK insbesondere eine Verwertung erzielter Forschungsergebnisse durch Know-how-Verkauf und Technologietransfer an, wobei ein wesentliches Feld die Polymerlösungsverformung darstellt. Die Ergebnisse des Projektes leisten deshalb einen erheblichen Beitrag zum Erkenntnisgewinn auf diesem Gebiet und zur Entwicklung neuer Verformungstechnologien und Produkte. Daher ist vorgesehen, die neuen Erkenntnisse über unmittelbare Kontakte zu Firmen, über wissenschaftliche Veröffentlichungen und Vorträge sowie bei Messen und nicht zuletzt über die Internetseite des Instituts (www.titk.de) zur breiten wirtschaftlichen Nutzung anzubieten.

Weiterhin kann das TITK die gewonnenen Erkenntnisse zur Beeinflussung von Polymerlösungszuständen durch Salzzusätze sowie deren Auswirkungen auf das Verformungsverhalten und erzielbare Formkörpereigenschaften als Impuls für weitere Forschungsarbeiten im eigenen Hause sowie in Kooperation mit Industriepartnern nutzen. Da die Erkenntnisse entsprechend der strategischen Konzeption in den Wissenspool des TITK einfließen, sind sie für zukünftige Arbeiten abrufbar und vermarktbar. Dies hat unmittelbaren Nutzen und Einfluss auf die wissenschaftlich-technische Kompetenz des TITK und wird in anschließenden Projektarbeiten fortgeführt.

4.3 Darlegung der Applikationsmöglichkeiten für die mittelständische Industrie

Kenntnisse zu Lösungszuständen und deren Beeinflussung, sowie daraus resultierendem Koagulationsverhalten sind von entscheidender und grundlegender Bedeutung bei Prozessen

zur Lösungsverformung von Polymeren. Sie bilden die Basis für die Entwicklung verbesserter Lösemittelsysteme sowie zur gezielten Modifizierung bestehender Systeme zur Entwicklung neuartiger Produkte bzw. Anwendungsmöglichkeiten. Aus diesem Grund bieten sich durch die Ergebnisse des Projektes und beabsichtigte weitere Forschungsaufgaben auf diesem Gebiet insbesondere Chancen für die mittelständische Industrie für die Entwicklung und Optimierung von Prozessen auf dem Gebiet der Polymerlösungsverformung. Für eine noch breitere Nutzung nachwachsender Rohstoffe, beispielsweise auf dem Gebiet der Cellulosederivate, bieten sich neuartige Verformungstechniken und Produktentwicklungen gerade für die mittelständische Industrie an.

4.4 Perspektive und Chancen für sich anschließende Entwicklungsaufgaben

Die im Rahmen des Projektes „Einfluss von Salzen auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Polymerlösungen und deren Verformbarkeit“ erzielten Erkenntnisse werden direkt in nachfolgenden Projekten auf dem Gebiet der Polymerlösungsverformung genutzt. Im Fokus weiterer Entwicklungsarbeiten stehen beispielsweise Untersuchungen zur Herstellung neuartiger Cellulosederivatformkörper sowie die Entwicklung neuer Verformungstechnologien anderer Polymere, wie beispielsweise PAN. Die Ergebnisse des abgeschlossenen Projektes bilden dabei wichtige Grundlagen zur Bearbeitung dieser und weiterer anspruchsvoller Projektaufgaben.

Auch zur Bearbeitung weiterer Forschungs- und Entwicklungsaufgaben sind die erzielten Projektergebnisse von entscheidender Bedeutung. Die Polymerverformung mittels Lösungsverformungsprozessen ist ein wichtiger Punkt in der strategischen Konzeption des TITK, sodass die gewonnenen grundlegenden Erkenntnisse auch zur Bearbeitung weiterer Forschungsaufgaben wichtige Impulse geben.

5 Angaben zu erworbenen bzw. angemeldeten Schutzrechten für Vorhabensergebnisse

Zunächst sind aus den unmittelbaren Projektarbeiten keine Anmeldungen von Schutzrechten beim Antragsteller hervorgegangen. Im Rahmen der Transfer- und Verwertungsaktivitäten sollen geeignete Ergebnisse auf Schutzrechtsfähigkeit geprüft und im positiven Fall auch Schutzrechte erworben werden.

6 Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen

Zwischenergebnisse aus der Bearbeitung des Projektes wurden der Fachöffentlichkeit bisher im Rahmen von öffentlichen Kolloquien des TITK sowie im Jahresbericht 2012 des TITK präsentiert.

Eine Auswahl von Projektergebnissen sollen zur EPNOE 2013 International Polysaccharide Conference (21.-24. Oktober 2013, Nizza, Frankreich) in einem Posterbetrag mit dem Titel „Influence of salts on the dissolution properties of cellulose and cellulose derivatives and their relation to the material properties“ präsentiert werden.

Außerdem wird die Publikation der Projektergebnisse im Rahmen eines Artikels in der Zeitschrift „Cellulose“ derzeit vorbereitet.

Weitere Vortrags- und Posterpräsentationen im Rahmen kommender nationaler oder internationaler Tagungen und Messen bzw. Artikel in Fachzeitschriften sind beabsichtigt.

Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie für die finanzielle Unterstützung zur Bearbeitung des Projektes „Einfluss von Salzen auf die Struktureigenschafts-Beziehungen von Polymerlösungen und deren Verformbarkeit“.

Literatur

- ¹ Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. „Surfactants and polymers in aqueous solution“ 2nd edition, John Wiley & Sons, LTD, 2003, 277, 317
- ² Zhang, Y.; Cremer, P.S. „Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series“ *Current Opinion in Chemical Biology*, **10**, 2006, 658-663
- ³ Gruber, E.; Ott, T.: „Zur Bestimmung ionischer Gruppen in kationisierten Zellstoffen“, *Das Papier* **49**, 1995, Nr.6, 289-296
- ⁴ Kosan, B.; Michels, C. „Particle analysis by laser diffraction – application and restrictions in the Lyocell process“ *Chemical Fibers International*, **49**, 1999, 50-54
- ⁵ Michels, C. „Beitrag zur Bestimmung von Molmasseverteilungen in Cellulosen aus rheologischen Daten“ *Das Papier*, 1/1998, 3-8
- ⁶ Michels, C., Kosan, B. „Contribution to dissolution state of cellulose in aqueous amine oxide characterized by optical and rheological methods“ *Lenzinger Berichte* **84**, 2003, 128-135
- ⁷ Ruland, W., *Acta Cryst.* **14**, 1961, 1180-1185
- ⁸ Vonk, C.G., *J. Appl. Cryst.* **6**, 1973, 148-152
- ⁹ Wilchinsky, Z.W., *Advances in X-Ray Analysis*, Vol. 6, 1966, p. 231, Plenum Press, N.Y.
- ¹⁰ Zahn, H. in *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol.A24, 95-106, VCH Publishers, Inc. (1993)
- ¹¹ Berger, W.; Philipp, B.; Schleicher, H.; Keck, M. „Zur Natur der Wechselwirkungen beim Lösen von Cellulose am Beispiel nichtwässriger Lösungsmittelsysteme“ *Lenzinger Berichte*, 1985, **59**, 88-95
- ¹² Cacace, M. G.; Landau, E. M.; Ramsden, J. J. “The Hofmeister series : salt and solvent effectson interfacial phenomena” *Quarterly Reviews of Biophysics* **30(3)**, 1997, 241-277
- ¹³ Moita, M.-L.C.J.; Santos, A.F.S.; Silva, J.F.C.C.; Lampreia, M.S. “Polarity os Some [NR1R2R3R4]+[Tf2N]– Ionic Liquids in Ethanol: Preferential Solvation versus Solvent–Solvent Interactions” *J. Chem. Eng. Data*, **2012**, 57 (10), 2702–2709
- ¹⁴ Kamlet, M.J.; Taft, R.W. *Journal of the American Chemical Society* **98**, 1976, 377-383
- ¹⁵ Taft, R.W.; Kamlet, M.J. *Journal of the American Chemical Society* **98**, 1976, 2886-2894
- ¹⁶ Taft, R.W.; Abboud, J.L.; Kamlet, M.J. *Journal of the American Chemical Society* **99**, 1977, 6027-6038
- ¹⁷ Hauru, L.K.J., Hummel, M., King, A.W.T., Kilpeläinen, I., Sixta, H. “Role of Solvent Parameters in the Regeneration of Cellulose from Ionic Liquid Systems” *Biomacromolecules* **13**, 2012, 2896-2905
- ¹⁸ Narakawa, H.; Mizobe, A.; Nakahara, F.; Kubotsu, A.; Akiyama A.; Nishiyama, M.; Nagamatu, K. „Synthetic polyvinyl alcohol fiber and process for its production“ EP0395048A2 (1990)
- ¹⁹ Yamaura, K.; Katoh, T.; Koezuka, K.; Iwaseya, M. “Spinning of the solutions of poly(vinyl alcohol)/NaCl/H₂O systems and their fiber properties” *Journal of materials science*, **39**, 2004, 1609 – 1614
- ²⁰ Yamaura, K.; Naitoh, M. “Preparation of high performance films from poly(vinyl alcohol)/NaCl/H₂O systems” *Journal of materials science*, **37**, 2002, 705– 708
- ²¹ Wilson, D.; Valluzzi, R.; Kaplan, D.: *Biophys. J.* **78**, 2000, 2690-2701
- ²² Bräuer, S.; Kosan, B.; Meister, F.; Bauer, R. „Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Proteinen mit ionischen Flüssigkeiten“ WO 2008/083707 A1
- ²³ Phillips, D. M.; Drummy, L. F.; Conrady, D. G.; Fox, D. M.; Naik, R. R.; Stone, M. O.; Trulove, P. C.; De Long, H. C.; Mantz, R. A. “Dissolution and Regeneration of Bombyx mori Silk Fibroin Using Ionic Liquids” *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 2004, 14350-14351

-
- ²⁴ Kosan, B. „Untersuchungen zum Lösen, Verformen und Regenerieren von Cellulose aus Ionischen Flüssigkeiten“ Sachbericht zu FuE-Vorhaben IW050050, 2007
- ²⁵ Kosan, B. „Löse- und Fällungsstrukturen von nativen Polymeren in ionischen Fluiden“ Sachbericht zu FuE-Vorhaben VL071002, 2010
- ²⁶ Schausberger, A., Möslinger, R. „Rheologie von Celluloselösungen zur Charakterisierung von Cellulose“ Das Papier, 12/1999, 715-721
- ²⁷ Schrempf, C., Schild, G., Rüb, H. „Zellstoff-NMMO-Lösungen und deren Fließeigenschaften“ Das Papier 12/1995, 748-757
- ²⁸ Kosan, B., Schwikal, K., Meister, F. „Effects of pre-treatment and dissolution conditions for improved solution and processing properties of cellulose in ionic liquids“ Lenzinger Berichte **90**, 2012, 76-84
- ²⁹ Matsumoto, T.; Mashiko, K. „Influence of Added Salt on Dynamic Viscoelasticity of Carboxymethylcellulose Aqueous Systems“ Polymer Engineering and science **28(6)**, 1988, 393-402
- ³⁰ Khvan, A. M.; Madzhidova, V. E.; Turaev, A. S. „Ionic Linking of Carboxymethylcellulose“ Chemistry of Natural Compounds, **41(1)**, 2005, 88-90
- ³¹ Matsumoto, T.; Mashiko, K. „Viscoelastic Properties of Alginate Aqueous Solutions in the Presence of Salts“ Biopolymers, **29**, 1990, 1707-1713
- ³² Charpentier, D.; Mocanu, G.; Carpov, A.; Chapelle, S.; Merle, L.; Muller, G. „New hydrophobically modified carboxymethylcellulose derivatives“ Carbohydrate Polymers, **33(2/3)**, 1997, 177-186
- ³³ Kosan, B.; Dorn, S.; Meister, F.; Heinze, T. „Preparation and Subsequent Shaping of Cellulose Acetates Using Ionic Liquids“ Macromolecular Materials and Engineering, **295**, 2010, 676-681
- ³⁴ Sakurada, I. „Polyvinyl Alcohol“ Fibers International Fiber Science and Technology) 1985 (Buch)
- ³⁵ Kenney J.F., Willcockson G.W., Structure–Property relationships of poly(vinyl alcohol). III. Relationships between stereo-regularity, crystallinity, and water resistance in poly(vinyl alcohol) Journal of Polymer Science: Part A, **4**, 1966, 679-698
- ³⁶ Tretinnikov O.N., Zagorskaya S.A., „Effect of inorganic salts on the crystallinity of polyvinyl alcohol“ Journal of Applied Spectroscopy, **78** (6) 2012
- ³⁷ Wilson, D.; Valluzzi, R.; Kaplan, D.: Biophys. J. **78**, 2000, 2690-2701
- ³⁸ Sinsawat, A.; Putthanarat, S.; Magoshi, Y.; Pachter, R.; Eby, R. K. „X-ray diffraction and computational studies of the modulus of silk (*Bombyx mori*)“ Polymer, **43** / 4, 2002, 1323-1330
- ³⁹ Hu, X.; Lu, Q.; Kaplan, D. L.; Cebe, P. „Microphase Separation Controlled β -Sheet Crystallization Kinetics in Fibrous Proteins“ Macromolecules, **42** / 6, 2009, 2079-2087
- ⁴⁰ Marsh, R.E.; Corey, R.B.; Pauling, L. „AN INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF SILK FIBROIN“ Biochim. Biophys. Acta, **16**, 1955, 1-34